

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-013732

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/097  
 G03G 9/08  
 G03G 9/087  
 G03G 15/02  
 G03G 15/08  
 G03G 15/16  
 G03G 15/24  
 G03G 21/10

(21)Application number : 11-159383

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 07.06.1999

(72)Inventor : ONO MANABU  
 HANDA TOMOHITO  
 HASHIMOTO AKIRA  
 KAWAMOTO KEIJI  
 AYAKI YASUKAZU

(30)Priority

Priority number : 10156999  
 11118931

Priority date : 05.06.1998  
 27.04.1999

Priority country : JP

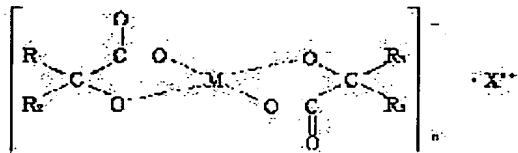
JP

## (54) TONER, ITS PRODUCTION AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner which is excellent in environmental resistance, retains superior image characteristics even in an endurance test and suppresses image stain such as surface fog.

SOLUTION: The toner contains a bonding resin, a colorant, a wax and an organometallic compound of the formula, wherein R1 and R4 are each an aromatic group, R2 and R3 are each H, alkyl or an aromatic group, M is an element selected from B, Ti, Fe, Co, Cr, Al and Ni and X<sup>n+</sup> is a cation. The shape factor SF-1 of the toner is >100 to 160 and the shape factor SF-2 is >100 to 140.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-13732

(P2001-13732A)

(43)公開日 平成13年1月19日(2001.1.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコート*(参考)	
G 0 3 G	9/097	G 0 3 G	9/08	3 4 6
	9/08		15/02	1 0 1
	9/087		15/08	5 0 1 D
	15/02	1 0 1	15/16	2 H 0 3 2
	15/08	5 0 1	15/24	2 H 0 3 4
				2 H 0 7 7
審査請求 未請求 請求項の数66 O L (全 48 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平11-159383

(22)出願日 平成11年6月7日(1999.6.7)

(31)優先権主張番号 特願平10-156999

(32)優先日 平成10年6月5日(1998.6.5)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平11-118931

(32)優先日 平成11年4月27日(1999.4.27)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(72)発明者 半田 智史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

(74)代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外1名)

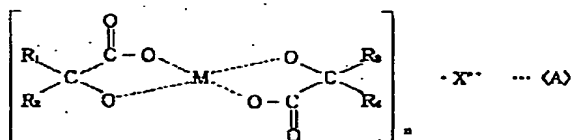
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐環境性に優れ、耐久試験においても優れた画像特性を維持し、地カブリ等の画像汚染が抑制されたトナーの提供。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、ワックス及び下記一般式(A)で表される有機金属化合物を含有するトナーにおいて、トナーの形状係数は、SF-1の値が100<SF-1≤160であり、SF-2の値が100<SF-2≤140であることを特徴とする。

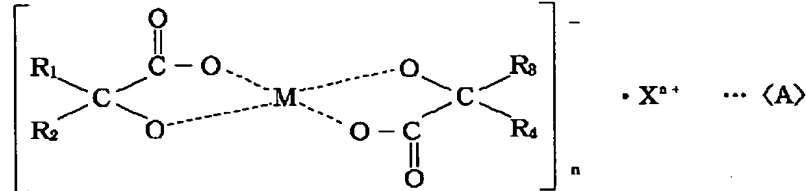


(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>4</sub>は芳香族基を、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基、芳香族基を、MはB、Ti、Fe、Co、Cr、Al、Niより選ばれた元素を、X<sup>n+</sup>はカチオンを示す。)

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び一般式〈A〉で表される化合物を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、



(式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_4$  は置換又は非置換の芳香族基(縮合環も含む)を示し、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香族基(縮合環も含む)を示し、 $\text{M}$  は  $\text{B}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ni}$  より選ばれた元素を示し、 $\text{X}^{n+}$  はカチオンを示す。)

【請求項2】 形状係数  $\text{SF}-1$  が  $100 < \text{SF}-1 \leq 150$  であり、形状係数  $\text{SF}-2$  が  $100 < \text{SF}-2 \leq 130$  であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 形状係数  $\text{SF}-1$  が  $100 < \text{SF}-1 \leq 140$  であり、形状係数  $\text{SF}-2$  が  $100 < \text{SF}-2 \leq 120$  であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 形状係数  $\text{SF}-1$  と形状係数  $\text{SF}-2$  との比  $(\text{SF}-2) / (\text{SF}-1)$  の値が1以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、平均円形度が  $0.920 \sim 0.995$  で、円形度標準偏差が  $0.040$  未満であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、平均円形度が  $0.950 \sim 0.995$  で、円形度標準偏差が  $0.040$  未満であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、平均円形度が  $0.970 \sim 0.990$  で、円形度標準偏差が  $0.015$  以上  $\sim 0.035$  未満であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、平均円形度が  $0.950$  未満のトナーが、 $15$  個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 重量平均粒径が  $4 \sim 9 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 個数分布における変動係数が  $30$  以下であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記

\* 該トナーの形状係数は、 $\text{SF}-1$  の値が  $100 < \text{SF}-1 \leq 160$  であり、 $\text{SF}-2$  の値が  $100 < \text{SF}-2 \leq 140$  であることを特徴とするトナー。

【外1】

載のトナー。

【請求項11】  $4.00 \mu\text{m}$  以下の粒径を有するトナーの微粉量が  $25$  個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 重量平均粒径が  $4 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、個数分布における変動係数が  $30$  以下であり、 $4.00 \mu\text{m}$  以下の粒径を有するトナーの微粉量が  $25$  個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 重量平均粒径が  $4 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、個数分布における変動係数が  $25$  以下であり、 $4.00 \mu\text{m}$  以下の粒径を有するトナーの微粉量が  $20$  個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナーの断層面観察において、

(1) トナーの重量平均粒径  $D_4$  ( $\mu\text{m}$ ) に対し、 $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$  の関係を満たす長径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) を呈するトナー粒子の断層面を  $20$  箇所選び出し、

(2) 選び出したトナー粒子の断層面中に存在するワックスに起因する相分離構造のうち、最も大きいものの長径  $r$  をそれぞれ測定した時、

求められた  $r/R$  の相加平均値  $(r/R)_{st}$  が、 $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$

を満たすように、該ワックスが結着樹脂中に実質的に球状又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 上記  $(r/R)_{st}$  が、 $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$

を満たすように、該ワックスが結着樹脂中に実質的に球状又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項14に記載のトナー。

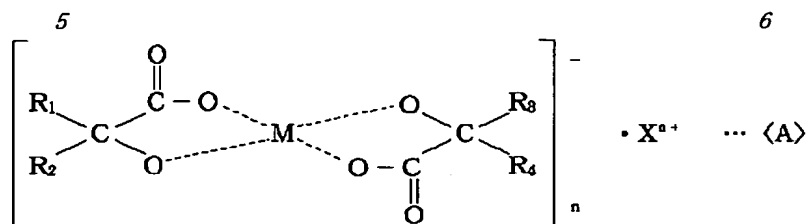
【請求項16】 該ワックスが、示差熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該ワックスが、下記一般式を満足するエステルワックスであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。



【外3】

(4)



(式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>4</sub> は置換又は非置換の芳香族基(縮合環も含む)を示し、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香族基(縮合環も含む)を示し、MはB、Ti、Fe、Co、Cr、Al、Niより選ばれた元素を示し、X<sup>n+</sup>はカチオンを示す。)

【請求項 31】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体表面の移動速度が静電潜像担持体表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であることを特徴とする請求項 30 に記載の画像形成方法。

【請求項 32】 該トナー担持体の表面粗度  $R_a$  ( $\mu$ m) が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 30 または 31 に記載の画像形成方法。

【請求項 33】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体表面の移動速度が、静電潜像担持体表面の移動速度に対し、1.05～3.0 倍の速度であり、該トナー担持体の表面粗度  $R_a$  ( $\mu m$ ) が 1.5 以下であることを特徴とする請求項 30 に記載の画像形成方法。

【請求項 34】 トナー担持体と対向して強磁性金属ブレードを微小間隙をもって配することを特徴とする請求項 30 乃至 33 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 35】 トナー担持体と対向して弾性体からなるブレードを当接することを特徴とする請求項 30 乃至 33 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 36】 帯電工程において、帯電部材を静電潜像担持体に接触させて、静電潜像担持体を帯電することを特徴とする請求項 30 乃至 35 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 37】 転写工程において、静電潜像担持体又は中間転写体と転写装置とが転写材を介して当接していることを特徴とする請求項 30 乃至 36 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項３８】 定着工程において、オフセット防止用液体の供給がない、或いは、定着器クリーナーを有しない加熱定着装置により、トナー画像を転写材に加熱定着することを特徴とする請求項３０乃至３７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 39】 転写工程後の静電潜像担持体上に残存している転写残トナーをクリーニングして回収し、回収した該トナーを現像手段に供給して、再度現像手段に保有させ、静電潜像担持体上の静電潜像を現像するトナーリユース機構を有することを特徴とする請求項 30 乃至 38 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４０】 現像工程において、トナー担持体表面に担持されているトナーにより形成されるトナー層が該

静電潜像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が行なわれることを特徴とする請求項 30 乃至 39 のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４１】 現像工程において、転写工程後の静電潜像担持体上に残存している転写残トナーを、静電潜像の現像時に回収することを特徴とする請求項４０に記載の画像形成方法。

【請求項４２】 該トナーは、形状係数 $SF-1$ が $100 < SF-1 \leq 150$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 < SF-2 \leq 130$ であることを特徴とする請求項３乃至４１のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４３】 該トナーは、形状係数 $SF-1$ が $100 < SF-1 \leq 140$ であり、形状係数 $SF-2$ が $100 < SF-2 \leq 120$ であることを特徴とする請求項３乃至４１のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４４】 該トナーは、形状係数 $SF-1$ と形状係数 $SF-2$ との比 $(SF-2)/(SF-1)$ の値が１以下であることを特徴とする請求項３０乃至４３のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４５】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、該トナーは、平均円形度 $0.920 \sim 0.995$ であり、円形度標準偏差が $0.040$ 未満であることを特徴とする請求項３０乃至４４のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４６】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、該トナーは、平均円形度が０．９５０～０．９９５であり、円形度標準偏差が０．０４０未満であることを特徴とする請求項３０乃至４４のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４７】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、該トナーは、平均円形度が０．９７０～０．９９０であり、円形度標準偏差が０．０１５以上０．０３５未満であることを特徴とする請求項３０乃至４６のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４８】 フロー式粒子像測定装置で測定される円形度頻度分布において、該トナーは、平均円形度が０．９５０未満のものを１５個数％以下で含有していることを特徴とする請求項３０乃至４７のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項４９】 該トナーの重量平均粒径が４～９ μmであることを特徴とする請求項３０乃至４８のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 50】 該トナーの個数分布における変動係数が 3.0 以下であることを特徴とする請求項 30 乃至 49

(5)

7

のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 該トナーが、4.00  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーの微粉を25個数%以下で含有していることを特徴とする請求項30乃至50のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 該トナーは、重量平均粒径が4～9  $\mu\text{m}$ であり、個数分布における変動係数が30以下であり、4.00  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーの微粉を25個数%以下で含有していることを特徴とする請求項30乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項53】 該トナーは、重量平均粒径が4～9  $\mu\text{m}$ であり、個数分布における変動係数が25以下であり、4.00  $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有するトナーの微粉を20個数%以下で含有していることを特徴とする請求項30乃至48のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項54】 透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いたトナーの断層面観察において、

(1) トナーの重量平均粒径  $D_4$  ( $\mu\text{m}$ ) に対し、 $0.9 \leq R/D_4 \leq 1.1$  の関係を満たす長径  $R$  ( $\mu\text{m}$ ) を呈するトナー粒子の断層面を20箇所選び出し、

(2) 選び出したトナー粒子の断層面中に存在するワックスに起因する相分離構造のうち、最も大きいものの長径  $r$  をそれぞれ測定した時、

求められた  $r/R$  の相加平均値  $(r/R)_{st}$  が、

$0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$

が満たすように、該ワックスが結着樹脂中に実質的に球状又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項30乃至53のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項55】 上記  $(r/R)_{st}$  が、

$0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$

を満たすように、該ワックスが結着樹脂中に実質的に球状又は紡錘形の島状に分散されていることを特徴とする請求項54に記載の画像形成方法。

【請求項56】 該ワックスは、示差熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時に50～100℃に最大吸熱ピークを有することを特徴とする請求項30乃至55のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項57】 該ワックスが、下記一般式を満足するエステルワックスであることを特徴とする請求項30乃至56のいずれかに記載の画像形成方法。

$R_1 - \text{COO} - R_2$

【式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は、炭素数15～45を有する炭化水素基をそれぞれ示す。】

【請求項58】 該エステルワックスは、トータル炭素数が同一であるエステル化合物を50～95重量%含有していることを特徴とする請求項57に記載の画像形成方法。

【請求項59】 該トナーが無機微粉体を有していることを特徴とする請求項30乃至58のいずれかに記載の

8

画像形成方法。

【請求項60】 該無機微粉体が、シリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項59に記載の画像形成方法。

【請求項61】 該トナーが、負帯電性であることを特徴とする請求項30乃至60のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項62】 該トナーが、一般式〈A〉で表わされる化合物を結着樹脂100重量部当たり0.1～10重量部含有していることを特徴とする請求項30乃至61のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項63】 該トナーが、一般式〈A〉で表わされる化合物を結着樹脂100重量部当たり0.6～5重量部含有していることを特徴とする請求項30乃至61のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項64】 該トナー粒子が、重合性単量体、ワックス、上記一般式〈A〉で表わされる化合物を含有する重合性単量体組成物を、水系媒体中で懸濁重合することによって得られたものであることを特徴とする請求項30乃至63のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項65】 一般式〈A〉で表わされる化合物が、重合性単量体100重量部当たり0.1～10重量部添加されることを特徴とする請求項64に記載の画像形成方法。

【請求項66】 一般式〈A〉で表わされる化合物が、重合性単量体100重量部当たり0.6～5重量部添加されることを特徴とする請求項64に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真法、静電記録法、磁気記録法、トナージェット方式記録法などを利用した記録方法に用いられるトナー及び画像形成方法に関するものである。詳しくは本発明は予め静電潜像担持体上にトナー像を形成後、転写材上に転写させて画像形成する複写機、プリンター、ファックスに用いられるトナー及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って可視像化し、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後に、熱/圧力により転写材上にトナー像を定着して最終画像を得るものである。

【0003】電気的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、加圧現像方法等が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる方法も用いられている。

(6)

9

【0004】一成分現像方式は二成分方式のようにガラスビーズや鉄粉等のキャリア粒子が不要なため、現像装置自体を小型化・軽量化できる。さらには、二成分現像方式はキャリア中のトナー濃度を一定に保つ必要があるため、トナー濃度を検知し必要量のトナーを補給する装置が必要である。よって、ここでも現像装置が大きく重くなる。一成分現像方式ではこのような装置は必要とならないため、やはり小さく軽くできるため好ましい。

【0005】又、プリンター装置はLED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来300、600dpiであったものが1200、2400dpiとなってきた。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。又、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主であるため、やはり高解像度の方向に進んでおり、ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0006】そこで、かかる要求にこたえるために、トナー粒子に所望の摩擦帯電性を付与する目的で、特定の荷電制御剤を添加することが行われている。今日当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、負摩擦帯電性として、モノアゾ染料の金属錯塩、ヒドロキシカルボン酸、ジカルボン酸、芳香族ジオール等の金属錯塩、酸成分を含む樹脂等がある。正摩擦帯電性として、ニグロシン染料、アジン染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム塩を側鎖に有するポリマー等が知られている。

【0007】これまでに、オキシカルボン酸の金属化合物を含有するトナーに関する提案がある。例えば、特開昭2-221967号公報では芳香族環を有するオキシカルボン酸の金属錯塩を含有するトナーが開示され、特開平5-61257号公報ではオキシカルボン酸のホウ素化合物をトナー前駆体に埋め込んだトナーが開示され、特開平3-39973号公報及び特開平5-72812号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩を含有するトナーが開示され、特開平5-165257号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩とシリコンオイルで疎水化処理した無機微粉体を含有するカラートナーが開示され、特開平6-301240号公報ではカウンターイオンにアミドを有するベンジル酸の金属錯塩を含有するトナーが開示されている。しかしながら、これらのトナーは帯電速度にある程度の改善が見られるもののトナーの摩擦帯電量が十分に付与されないという欠点を有していた。上記問題点を解消する為に、特開平10-90946号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩等の荷電制御剤を乾燥させることなくトナー粒子中に添加/固定化したトナーが開

10

示されている。又、特開平10-312089号公報ではベンジル酸のホウ素錯塩とサリチル酸誘導体の金属塩を併用したトナーが開示されている。本発明者らの検討によれば、これらのトナーは摩擦帯電量と帯電速度の改善がある程度図られるものの、前者の場合には製造プロセスが複雑であったり、後者の場合にはベンジル酸のホウ素錯塩とサリチル酸誘導体の金属塩を併用することにより異なった帯電系列を呈する荷電制御剤が混在する為、トナーの摩擦帯電量分布として未だ改善する余地を有していた。又、上記の如きトナーは画像形成装置とのマッチングについて、一層の検討を必要としていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決したトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0009】すなわち本発明の目的は、転写性に優れ、転写残トナーが少ないトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0010】又、本発明の目的は、感光体や中間転写体に悪影響を及ぼさず、カブリ等の画像劣化の少ない、電子写真プロセスに高度に適用を可能とするトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0011】さらに本発明の目的は、離型性並びに滑りに優れ、これら機能が長期間および多数枚プリント後においても感光体削れが少なく、長寿命である像担持体に用いるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0012】さらに本発明の目的は、静電潜像担持体に圧接する部材の汚染による帯電異常や画像欠陥が発生しないか、又はこれらの現象が抑制された、画像形成装置とのマッチングに優れるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】さらに本発明の目的は、トナー担持体上でのトナーの均一なコート性をより高めたトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0014】

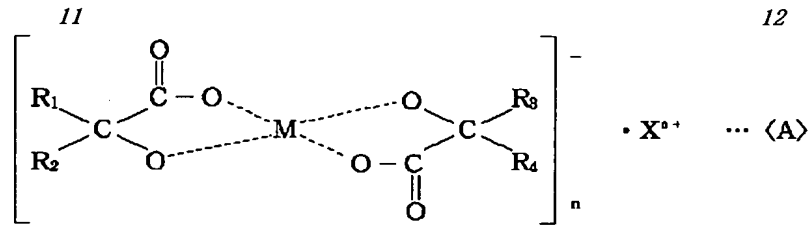
【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下のトナーにより前述の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び一般式(A)で表される化合物を含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、該トナーの形状係数は、 $SF-1$ の値が $100 < SF-1 \leq 160$ であり、 $SF-2$ の値が $100 < SF-2 \leq 140$ であることを特徴とするトナーに関する。

【0016】

【外4】

(7)



(式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_4$  は置換又は非置換の芳香族基 (縮合環も含む) を示し、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香族基 (縮合環も含む) を示し、 $\text{M}$  は  $\text{B}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$  より選ばれた元素を示し、 $\text{X}^{n+}$  はカチオンを示す。)

【0017】又、本発明は、少なくとも重合性単量体、着色剤、ワックス、重合開始剤、及び上記一般式 (A) で表わされる化合物を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散して、該重合性単量体組成物の粒子を生成する造粒工程と、該重合性単量体組成物の粒子中の重合性単量体を重合してトナー粒子を生成する重合工程を少なくとも有するトナーの製造方法であって、前記造粒工程から重合工程に至る重合性単量体の重合反応が、重合性単量体の重合転化率が10%以上になるまで、水系媒体のpHを4.5~8.5に保持しながら行われ、得られるトナーの形状係数は、 $\text{SF}-1$ の値が $100 < \text{SF}-1 \leq 160$ であり、 $\text{SF}-2$ が $100 < \text{SF}-2 \leq 140$ であることを特徴とするトナーの製造方法に関する。

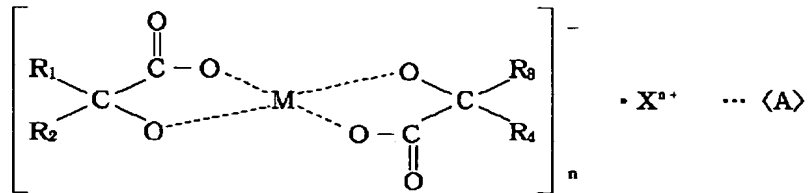
\* 【0018】更に、本発明は、外部より帯電部材に電圧を印加し、静電潜像担持体に帯電を行う帯電工程と；帯電された静電潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と；静電潜像をトナー担持体に担持されたトナーにより現像してトナー像を静電潜像担持体上に形成する現像工程と；静電潜像担持体上のトナー像を中間転写体を介して又は介さずに転写材に転写する転写工程；転写材のトナー像を加熱定着する定着工程；を少なくとも有する画像形成方法において、該トナーが、少なくとも結着樹脂、着色剤、ワックス及び上記一般式 (A) で表される化合物を含有するトナー粒子を有しており、該トナーの形状係数は、 $\text{SF}-1$ の値が $100 < \text{SF}-1 \leq 160$ であり、 $\text{SF}-2$ の値が $100 < \text{SF}-2 \leq 140$ であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0019】

【発明の実施の形態】一般式 (A) で表される化合物について、以下、詳細に説明する。

【0020】

\* 【外5】



【0021】式中、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_4$  は置換又は非置換の芳香族 (縮合環も含む) を示し、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香族 (縮合環も含む) を示し、 $\text{M}$  は  $\text{B}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$  より選ばれた元素を示し、 $\text{X}^{n+}$  はカチオンを示す。

【0022】具体的には、 $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  としては、ベンゼン、ナフタリンの如き芳香族があげられ、該芳香族の置換基にはアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアニ基、アミノ基、水酸基があげられ、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $i$ soo-プロピル基、 $i$ soo-アミル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -オクタデシル基、シクロヘキシル基の如きアルキル基があげられる。また、 $\text{M}$  としては、3価の金属である  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{B}$  があげられる。 $\text{X}^{n+}$  としては、種々の無機カチオン、有機カチオンが用いられる。無機カチオンとしては、水素イオン金属イオンがあげられ、1価又は2価の金属イオンとしては、 $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  があげられる。又有機カチオンとしては、アンモニウムイオン、イミニウムイオン、ホスホニウムイオンがあげられる。

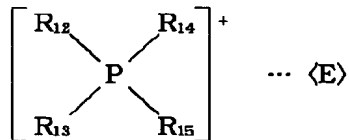
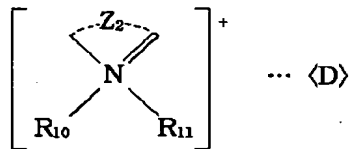
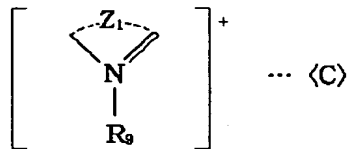
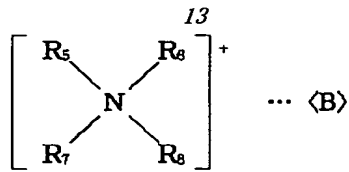
【0023】上記に例示した  $\text{X}^{n+}$  の中でも、無機カチオンがトナーの帯電速度や帯電安定性の点から好ましい。

【0024】上記有機カチオン中で好ましいものは、下記一般式 (B), (C), (D) 又は (E) で表されるものである。

【0025】

【外6】

(8)



【0026】式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は、それぞれ水素

14

原子、置換もしくは非置換のアルキル基、又は置換もしくは非置換のアリール基を示し、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、各式中の窒素原子と結合して5員環又は6員環を形成する非金属原子群を示す。



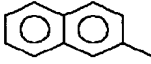
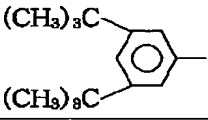
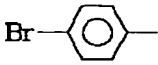




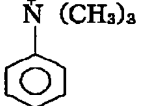
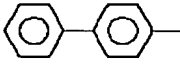
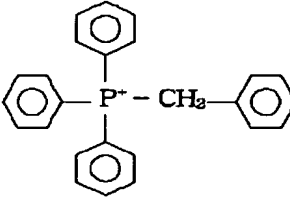

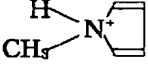
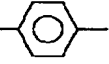
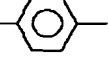
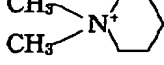
【0027】アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i s o-プロピル基、i s o-アミル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、シクロヘキシル基があげられる。アリール基としては、フェニル基、α-ナフチル基があげられ、これらのアルキル基又はアリール基は、アルキル基、アラルキル基、ハロゲン基、アルコキシ基、水酸基、シアン基、アリール基の如き置換基で置換されていてもよい。又Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>としては、ピリジン環、イソキノリン環、ピロール環、イミダゾール環、ピペリジン環、ピロリジン環の如き複素環を形成するのに必要な非金属原子群があげられる。

【0028】一般式〈A〉で表される化合物の具体的を表1及び2に示す。なお化合物のNo. は、実施例中でも共通に用いる。

20 【0029】

【表1】

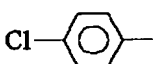
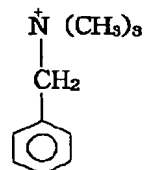
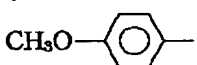
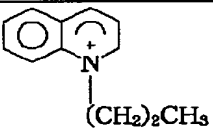
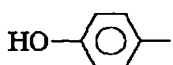
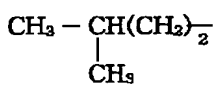
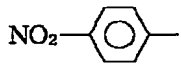
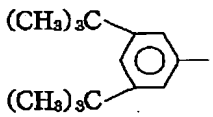
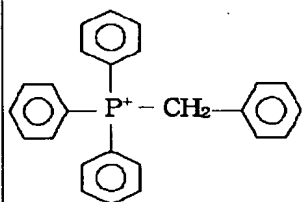
(9)

15		16		
No.	M	$R_1$ 及び $R_4$	$R_2$ 及び $R_3$	$X^{n+}$
1	B			$K^+$
2	B		H -	$(CH_3)_2\dot{N}H_2$
3	B		H -	$H\dot{N} (C_2H_5)_3$
4	B			$Mg^{2+}$
5	B	$CH_3(CH_2)_7$ 	$CH_3 -$	$Zn^{2+}$
6	Cr	$(CH_3)_3C -$ 	$(CH_3)_3C -$ 	
7	Co		H -	
8	Co	$CH_3CH=CH -$ 	$n - C_{12}H_{25} -$	
9	Al	$NO_2 -$ 	H -	$\dot{N}H_4$
10	Al	$CN -$ 	$CH_3 -$	

【 0 0 3 0 】

40 【表 2】

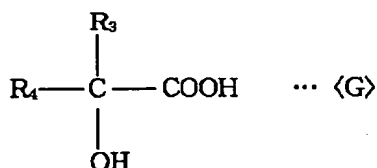
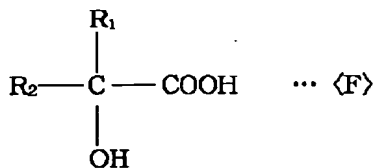
(10)

17		18		
No.	M	R <sub>1</sub> 及びR <sub>4</sub>	R <sub>2</sub> 及びR <sub>3</sub>	X <sup>n+</sup>
11	Ti		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	
12	Ti		CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
13	Ni			H <sup>+</sup>
14	Fe		CH <sub>3</sub> -	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
15	Fe		H -	

【0031】本発明の荷電制御剤として使用する一般式〈A〉で表される化合物は、例えば、ホウ酸とアミンの水溶液に下記一般式〈F〉又は〈G〉（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、一般式〈A〉に同じ）で表される化合物を加え反応させることにより容易に得られる。

【0032】

【外7】



【0033】トナー成分中に添加される一般式〈A〉で表される化合物は、樹脂100重量部に対し、一般に0.1～10重量部、好ましくは0.6～5重量部である。

【0034】又、重合法によりトナーを製造する際には、重合性単量体100重量部当り、一般式〈A〉で表される化合物を0.1～10重量部、より好ましくは0.6～5重量部添加される。

【0035】トナー成分中に添加される一般式〈A〉で表される化合物が0.1重量部未満では、トナー粒子に対する帯電付与効果が発生されず好ましくない。又、一般式〈A〉で表される化合物が10重量部を超える場合では、コスト高であり、経済的に好ましくない。

【0036】本発明において、トナーの形状係数を示すSF-1、SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM（S-800）を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置（Luzex III）に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0037】

【外8】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

（式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。）

【0038】なお、トナー粒子に外添剤を外添した後に、上記の方法によりトナー粒子の形状係数の測定を行う場合には、トナー粒子表面に付着している外添剤が画像解析データには含まれないようにして行った。

【0039】形状係数SF-1は粒子の丸さの度合いを

(11)

19

示し、形状係数  $SF-2$  は粒子の凹凸の度合いを示している。

【0040】トナーの形状係数の比  $(SF-2)/(SF-1)$  の値が 1.0 を超えるときには、一般にクリーニング不良が発生しやすく、トナーの形状係数  $SF-1$  が 160 を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破砕され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすくなるため、画像濃度低下や、地カブリや反転カブリといった画像カブリが生じやすい。また、 $SF-2$  が 140 を超えると、静電像保持体から中間転写体及び転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、および文字やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。

【0041】特に上記のごとき傾向は、複数のトナー像を現像／転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合に顕在化する。すなわち、フルカラー画像の生成においては、4色のトナー像が均一に転写されにくく、さらに、中間転写体を用いる場合には色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定して出力することが困難となる。

【0042】さらに、通常の不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材との間、及び／又は、感光体と中間転写体間でのズリカや摺擦力のために、感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生して画像形成装置とのマッチングに支障をきたす。

【0043】したがって、これらの諸問題を回避するためには、トナーの形状係数  $SF-1$  の値が  $100 < SF-1 \leq 160$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $100 < SF-2 \leq 140$  であることが好ましく、形状係数  $SF-1$  の値が  $100 < SF-1 \leq 150$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $100 < SF-2 \leq 130$  であることがより好ましく、形状係数  $SF-1$  の値が  $100 < SF-1 \leq 140$  であり、形状係数  $SF-2$  の値が  $100 < SF-2 \leq 120$  であることが更に好ましい。また、 $(SF-2)/(SF-1)$  の値が 1.0 以下であることが好ましい。

【0044】又、本発明のトナーは、特に円形度分布が良好なトナーを製造することで、転写残余のトナーの増加や現像効率の低下に伴うトナー担持体へのトナー融着を防ぐことが可能である。

【0045】本発明のトナーでは、フロー式粒子像測定装置で計測されるトナーの円形度頻度分布において、該トナーの平均円形度が 0.920~0.995 で、円形度標準偏差が 0.040 未満となるようにトナーの粒子形状を精密に制御することにより、現像性と転写性をバランス良く改善され、これと共に画像形成装置とのマッチングが著しく向上する。

20

【0046】即ち、トナーの円形度頻度分布の平均円形度を 0.920~0.995、好ましくは 0.950~0.995、より好ましくは 0.970~0.990 とすることにより、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に、低電位潜像に対する現像能力も格段に向上する。特に上記の如き傾向は、デジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合や中間転写体を用い多数回の転写を行うフルカラーの画像形成の際に非常に有効で、画像形成装置とのマッチングも良好なものとなる。

【0047】更に、本発明のトナーは、トナーの円形度頻度分布の円形度標準偏差を任意に制御することが可能であり、該円形度標準偏差を 0.040 未満、好ましくは 0.035 未満、より好ましくは 0.015 以上 0.035 未満とすることにより、現像性に関する問題を大幅に改善することができる。

【0048】また、円形度頻度分布の平均円形度が 0.950 未満のトナーを 15% 以下にすることで、画像形成における現像効率が十分なレベルとなり画像形成も良好なものとなる。

【0049】上記の平均円形度、円形度標準偏差及び円形度 0.950 未満のトナー個数についてのコントロールは、懸濁重合法において、造粒工程での水分媒体の pH によって可能である。

【0050】本発明におけるトナーの円形度及びその頻度分布とは、トナーの形状を定量的に表現する簡便な方法としても用いたものであり、本発明ではフロー式粒子像測定装置 FPIA-1000 型（東亜医用電子社製）を用いて測定を行い、下式を用いて算出した。

【0051】

【外 9】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投影面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【0052】ここで、「粒子投影面積」とは二値化されたトナー粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該トナー粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【0053】本発明における円形度はトナーの凹凸の度合いを示す指標であり、トナーが完全な球形の場合に 1.000 を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0054】また、円形度頻度分布の平均値を意味する平均円形度  $c$  と円形度標準偏差  $SDc$  は、粒度分布の分割点  $i$  での円形度（中心値）を  $c_i$ 、頻度を  $f_{ci}$  とすると、次式から算出される。

【0055】

【外 10】

(12)

21

$$\text{平均円形度 } c = \frac{\sum_{i=1}^m (c_i \times f_{di})}{\sum_{i=1}^m (f_{di})}$$

$$\text{円形度標準偏差 } SDc = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^m (c - c_i)^2}{\sum_{i=1}^m (f_{di})} \right\}^{1/2}$$

【0056】具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物などを除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定資料を0.02gを加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機UH-50型（エムエムテ社製）に振動子として5φのチタン合金チップを装着したものを用い、5分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。

【0057】トナーの形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時のトナー粒子濃度が3000～1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し、トナー粒子を1000個以上計測する。計測後、このデータを用いて、トナーの円相当径や円形度頻度分布等を求める。

【0058】更に、高画質のための微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナーは、重量平均粒径(D4)が4～9μmで、個数分布における変動係数Aが30以下であることが好ましく、変動係数Aが25以下であることが更に好ましい。また、個数分布における4.00μm以下の粒径を有するトナー微粉量が25個数%以下であることが好ましく、トナー微粉量が20個数%以下であることが更に好ましい。トナーの粒度分布を上記の如く制御することによって、トナー粒子の呈する粉体特性は良好なものとなるので、本発明に係る一般式

(A)で表される化合物をトナー中に添加して用いた場合、極めて優れた帯電性を発現することができる。トナーの重量平均粒径が4μm未満の場合や上記トナー微粉量が25個数%を超える場合には、トナー粒子が充填されることによって流動性が低下するので均一に摩擦帯電を受けることが困難になり易く、画像濃度ムラや画像カブリが発生したり、画像濃度の低下を生じる。また、転写効率も低下するので、画像濃度ムラの原因となるばかりか、感光体や中間転写体表面上に転写残余のトナーが増加するので画像形成装置に対する負荷が増大し好ましくない。一方、トナーの重量平均粒径が10μmを超える場合には、微小な潜像ドットを忠実に再現するには至らない。

【0059】従来、このような小粒径を呈するトナー粒子を用いた場合、トナーの帯電性に起因する問題を生じることが多かったが、本発明に係る一般式(A)で表される化合物をトナー中に添加することによって、トナーの均一帯電性や帯電安定性が一層良好なものとなる。

22

【0060】トナーの粒度分布は種々の方法によって測定することが出来るが、本発明においては、測定装置として「コールターカウンターTA-II」、或いは「コールターマルチサイザーII」（何れもコールター社製）を用いる。測定用電解液には、1級一塩化ナトリウムの1重量%-NaCl水溶液を調製して用いるか、市販品であるISOTON-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。次に、測定試料を加えた電解液に超音波分散器で約1～3分間の分散処理を行い、前記の如き粒度分布測定装置に100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積と個数を各チャンネル毎に測定し、トナーの体積分布と個数分布を算出し、得られたトナー粒子の体積分布から重量基準のトナーの重量平均粒径(D4)、及び個数分布から個数平均粒径(D1)と標準偏差(S)を求める。

【0061】尚、測定チャンネルとして、2.00～2.52μm；2.52～3.17μm；3.17～4.00μm；4.00～5.04μm；5.04～6.35μm；6.35～8.00μm；8.00～10.08μm；10.08～12.70μm；12.70～16.00μm；16.00～20.20μm；20.20～25.40μm；25.40～32.00μm；32.00～40.30μmの13チャンネルを設定し、各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値として粒度分布の算出に用いた。

【0062】トナーの個数分布における変動係数Aは下記式から算出される。

$$\text{【0063】変動係数 } A = [S/D_1] \times 100$$

【式中、Sは、トナーの個数分布における標準偏差値を示し、D1は、トナーの個数平均粒径(μm)を示す。】

【0064】また、本発明に係るトナーに用いられる結着樹脂としてはGPC分子量分布において、低分子量のピークが3000～15000の範囲にあることが、粉砕法で生成したトナーの形状を熱機械的衝撃力でコントロールする上で好ましい。

【0065】低分子量のピークが15000を超えると、形状係数SF-1及びSF-2を本発明の範囲に制御しにくく、転写効率の向上が十分ではない。また、3000未満では、表面処理時に融着を生じやすい。

(13)

23

【0066】なお、分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いTHF（テトラヒドロフラン）溶剤で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。

【0067】また、本発明に係わるトナーに用いられる結着樹脂の重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比率（Mw/Mn）は、2～100が好ましい。

【0068】また、該トナーに用いられる結着樹脂のガラス転移点T<sub>g</sub>は定着性、保存性の観点から40℃～75℃（さらに好ましくは52℃～70℃）が好ましい。

【0069】本発明に係るトナーのガラス転移点T<sub>g</sub>の測定には例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、試料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度、温度速度10℃/min、温度0～200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0070】一般に上記の如き粒度分布を有するトナーは、形状の均一化に伴って帯電状態の均一化が図られていくものの、比表面積の減少により摩擦帯電量が減少する傾向にある。

【0071】しかし、本発明のトナーは、一般式（A）で表わされる化合物を含有しているため、摩擦帯電量を低下させることなく、トナーの帯電状態を好ましく改善することができる。

【0072】本発明において使用される結着樹脂は、トナーを製造する際に用いられるものであれば特に限定されるものではない。本発明に使用される結着樹脂の具体例としては、以下の重合性単量体単独の重合体、又は、重合性単量体単独の重合体の混合物、あるいは、2種以上の重合性単量体の共重合生成物が用いられる。更に具体的にはスチレン-アクリル酸系共重合体あるいはスチレン-メタクリル酸系共重合体が好ましい。

【0073】スチレン系重合性単量体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体が挙げられる。

【0074】アクリル酸エステル系重合性単量体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アク

24

リル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類が挙げられる。メタクリル酸エステル系重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如きα-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類が挙げられる。

【0075】本発明に使用される結着樹脂には、トナーの定着度を調整するために、以下に例示する架橋性重合性単量体を含有することが好ましい。

【0076】架橋性重合性単量体としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する重合性単量体を用いられ、具体例としては、芳香族ジビニル化合物、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えた化合物；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物

類、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えた化合物；芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類、例えば、ポリオキシエチレン（2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン（4）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジアクリレート、及び、以上の化合物のジアクリレートをメタクリレートに代えた化合物；更には、ポリエステル型ジアクリレート化合物類、例えば、商品名MANDA（日本化薬）が挙げられる。多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、及び以上の化合物のジアクリレートをメタアクリレートに代えた化合物；トリアリ

(14)

25

ルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0077】これらの架橋性重合性単量体は、他の重合性単量体成分100重量部に対して、1重量部以下の範囲で用いることにより、低温定着性と耐オフセット性を良好に満足するばかりが、トナーの保存性も向上する。

【0078】これらの架橋性重合性単量体のうち好適に用いられるものとして、芳香族ジビニル化合物（特にジビニルベンゼン）、芳香族基及びエーテル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類が挙げられ、他の重合性単量体成分100重量部に対して0.001～0.05重量部の範囲で使用するのが良い。これにより、トナーの粒径を微粒子化した場合でも各環境下における現像剤の現像特性が安定し、耐久性も向上する。

【0079】本発明に用いられる結着樹脂を得るために、以下に例示する様な重合開始剤を用いることが好ましい。

【0080】具体的には、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートの如き有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノブタン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニロリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピレート)(ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート)の如きアゾ、及び、ジアゾ化合物が利用できる。

【0081】これらの重合開始剤は、単独又は複数組み合わせ使用しても良く、重合性単量体100重量部に対し、0.05～20重量部で用いられ、より好ましくは0.5～10重量部で用いられる。

【0082】本発明において、上述の結着樹脂と共にポリエステル樹脂やポリカーボネート樹脂の如き極性を有する樹脂（以下、極性樹脂と称する）を併用することが出来る。トナー中に極性樹脂を添加することによって、

26

トナー中に含有される一般式〈A〉で表される化合物の含有状態が良好なものとなり、帯電特性を改善することが可能である。

【0083】例えば、後述する懸濁重合法等により直接トナーを製造する場合には、分散工程から重合工程に至る重合反応時に上記の如き極性樹脂を添加すると、トナー粒子となる重合性単量体組成物と水系分散媒体の呈する極性のバランスに応じて、添加した極性樹脂がトナー粒子の表面に薄層を形成したり、トナー粒子表面から中心に向けて傾斜性をもって存在するように制御することが出来る。この時、一般式〈A〉で表される化合物と相互作用を有するような極性樹脂を用いることによって、トナー中への該化合物の存在状態を望ましい形態にすることが可能である。特に酸価が1～20mg KOH/gを呈する極性樹脂を用いると該化合物の存在状態を制御することが容易となる。

【0084】上記極性樹脂の添加量は、結着樹脂100重量部に対して1～25重量部使用するのが好ましく、より好ましくは2～15重量部である。1重量部未満ではトナー粒子中での極性樹脂の存在状態が不均一となり、25重量部を越えるとトナー粒子表面に形成される極性樹脂の薄層が厚くなる為、何れの場合もオキシカルボン酸の存在状態を制御するのが困難になり、その機能を十分に発現することが出来ない。

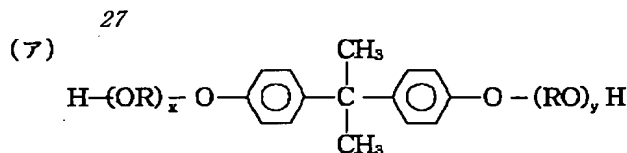
【0085】極性樹脂として用いられる代表的なポリエステル樹脂の組成は下記の通りである。

【0086】ポリエステル樹脂のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記(ア)式で表されるビスフェノール誘導体及び下記(イ)式で示されるジオール類が挙げられる。

【0087】

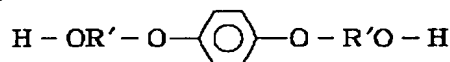
【外11】

(15)



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2~10である。)

(イ)



(式中R'は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 、又は、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を示す。)

【0088】又、極性樹脂として反応性ポリエステル樹脂やポリカーボネート系樹脂を用いることも本発明の好ましい実施形態である。これらの極性樹脂を用いるとトナーの帯電特性が向上し、画像カブリや飛び散りが改善されると共に、ドット再現性に優れる商品位な画像を得ることが出来る。又、トナー粒子に適度な機械的強度を付与することが可能となり、画像形成装置から受けるトナー劣化の影響を最小限にとどめ、多数枚プリントアウトに対する耐久性や後述する画像形成装置とのマッチングも向上する。更には、前述の如きトナーの形状分布を達成する為のトナーの球形化処理や重合法によってトナーを直接製造する際の乾燥処理等のトナー製造工程から受ける影響を最小限とすることが出来る。又、極性樹脂は2種類以上を組み合わせることも可能で、それ自身の有する帯電性を利用することも出来る。

【0089】本発明に用いられる反応性ポリエステル樹脂としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバシン酸、チオジグリコール酸、ジグリコール酸、マロン酸、グリタン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、しょうのう酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸、の如き多塩基酸と；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き多価アルコール類とを縮合重合したものであって、得られた縮合重合体の主鎖又は側鎖に反応性基を有するものである。反応性基とは、カルボン酸(又はその塩)、スルホン酸(又はその塩)、エチレン

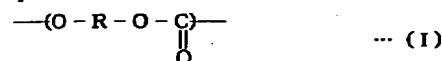
イミノ酸、エポキシ基、イソシアネート基、二重結合、酸無水物、ハロゲン原子が例示でき、この反応性ポリエステル樹脂をお互いに反応させて、あるいは多官能性の架橋剤(例えば多価アルコール、多塩基酸など)と反応させて、さらに反応性ポリエステルとビニル系単量体を反応(例えばエステル化、共重合など)させてTHF不溶分を得ることができる。例えば重合法によりトナーを得る場合には、反応性ポリエステル樹脂として不飽和ポリエステル樹脂を用い、これとビニル系単量体(必要に応じてジビニルベンゼン等の架橋剤も含む)を共重合する。この場合には、極性を有する不飽和ポリエステル樹脂は、重合の進行と共にトナー表面付近に移行し、トナー粒子の表面に薄層を形成するため、耐ブロッキング性や耐オフセット性が特に優れたトナーを得ることが可能である。

【0090】本発明で使用できる反応性ポリエステル樹脂は、前述の如き反応性基を含有していればどんなものでも使用可能であるが、あまり分子量が低すぎると架橋反応にあずからないポリエステル樹脂がトナー表面に存在してしまうことがあり、耐ブロッキング性が低下することがある。また、あまり高分子量であると、例えば重合法によりトナーを得る場合には、ビニル系単量体への該反応性ポリエステル樹脂の溶解が困難となるため、製造が困難となる。従って、反応性ポリエステル樹脂の重合平均分子量は、3,000~100,000程度が特に性能の優れたトナーを得るのに好適である。

【0091】一方、本発明に係るポリカーボネート系樹脂としては、下記一般式(I)で示される繰返し単位を分子構造中に有するポリカーボネート系樹脂が好ましく用いられる。

【0092】

【外12】



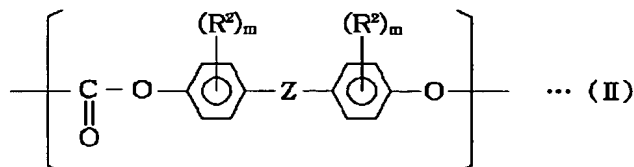
(式中、Rは有機基を示す)。

【0093】上記一般式(I)は様々な構造のものがあ

(16)

29

るが、例えば2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法又は熔融法で反応せしめて製造されるあらゆる公知のポリカーボネートを使用することができ、一例を挙\*

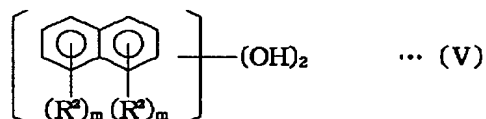
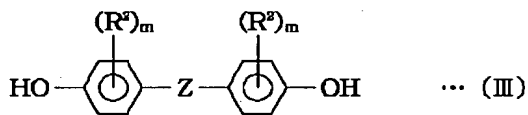


〔式中、 $\text{R}^2$  は、水素原子、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基であり、この $\text{R}^2$ が複数の場合、それらは同一であつてもよいし、異なつていてもよく、 $m$ は、0~4の数である。Zは、単結合、脂肪族炭化水素基、芳香族置換基、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-O-、-CO-結合で表わされる結合などを示す〕。で表される構造の繰返し単位を有する重合体などが挙げられる。

【0095】このポリカーボネート樹脂は、様々なものを充当することができるが、通常は一般式 (I I I) ~ (V)

【0096】

【外14】



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $m$ 及びZは、前記と同じである)。で表わされる二価フェノールとホスゲンまたは炭酸エステル化合物などのカーボネート前駆体とを反応させることによって容易に製造することが出来る。すなわち、例えば、塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や高分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造される。

【0097】上記一般式 (I I I) ~ (V) で表される二価フェノールとしては様々なものがあり、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称: ビスフェノールA〕をはじめ、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン; ビス(4-ヒドロキシフェニル)-(4-イ

30

\* げれば下記一般式 (I I)

【0094】

【外13】

ソプロピルフェニル)メタン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン; 2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン; 4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン; 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン; 1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン; 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンの如きジヒドロキシアリールアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンの如きジヒドロキシアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルの如きジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン; 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンのジヒドロキシアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド; ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドの如きジヒドロキシアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドの如きジヒドロキシアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルの如きジヒドロキシジフェニル類、ヒドロキノ; ソルシノール; メチルヒドロキノンの如きジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン; 2, 6-ジヒドロキシナフタレンの如きジヒドロキシナフタレン類が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよい

(17)

31

し、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0098】また、炭酸エステル化合物としては、ジフェニルカーボネートの如きジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの如きジアルキルカーボネートが挙げられる。

【0099】そして、本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂は、これらの二価フェノールの1種を用いたホモポリマーであってもよく、また2種以上を用いたコポリマーであってもよく、もしくはブレンド物であってもよい。さらに、多官能性芳香族化合物を上記二価フェノール及び／又はカーボネート前駆体と反応させて得られる熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂であってもよい。

【0100】また、ポリカーボネート系樹脂のガラス転移温度や粘弾性を調節するために、二価フェノールの一部をエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、水素添加ビスフェノールAおよびその誘導体、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの如き多価アルコール等に置き換えた形の変性ポリカーボネート系樹脂も好適に使用される。この場合、単純に二価フェノール類の一部と置き換えて前記した方法により製造することも可能であるが、他の製造方法の一例として、二価フェノールと脂肪族あるいは芳香族のビスクロロホルメートとをピリジン触媒としてメチレンクロライド溶媒中で反応させる方法などが例示されるが、もちろんその他の製造方法による合成も可能である。

【0101】さらに、本発明においてはポリカーボネート系樹脂として、上述したポリカーボネートとポリスチレン、スチレン-(メタ)アクリル共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシアノアリールエーテル、ポリアリーレンスルフィドとのブロック共重合体やアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、スチレン系モノマーをグラフトしたグラフト変性共重合体の使用も可能である。

【0102】本発明において用いられるポリカーボネート系樹脂の分子量は特に制限されないが、GPCにおいて測定したピーク分子量が1000~500000の範囲にあるものが好ましく、さらに好ましくは2000~100000である。ピーク分子量が1000よりも低いと帯電特性の悪影響がでる場合があり、500000よりも高いと熔融粘度が高くなりすぎ、定着性に問題を

32

生じる場合がある。また、本発明において使用されるポリカーボネート系樹脂を製造するに際し、適当な分子量調節剤、粘弾性改善のための分岐剤、反応を促進するための触媒等必要に応じて使用することができる。

【0103】上述の如き極性樹脂は、それぞれ一種類の重合体に限定されるわけではなく、例えば反応性ポリエステル樹脂を同時に二種類以上用いることやビニル系重合体を二種類以上用いることが可能であり、更に全く種類の異なる重合体、例えば反応性の無いポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリアルキルビニルエーテル、ポリアルキルビニルケトン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエチエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリウレタンの如き重合体必要に応じて結着樹脂に添加することができる。

【0104】本発明に用いられる着色剤としては従来公知のものをいずれも使用出来る。具体的には、下記に挙げるものを使用することが出来る。また、黒色着色剤としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。

【0105】本発明に用いられるイエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、16、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191が好適に用いられる。

【0106】本発明に用いられるマゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254を用いることが特に好ましい。

【0107】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントブルー1、2、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適である。

【0108】これらの着色剤は、単独又は混合して使用

(18)

33

することができ、更には、固溶体の状態で用いることも出来る。また、着色剤の添加量としては、着色剤として磁性体を用いた場合には、結着樹脂100重量部当たり40～150重量部添加することが好ましく、その他の着色剤を用いた場合には、結着樹脂100重量部当たり0.1～20重量部添加することが好ましく、より好ましくは2～10重量部である。

【0109】また、本発明においては、磁性材料を含有せしめて磁性トナーとすることも出来る。この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明で使用出来る磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属、或いはこれらの金属と、アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムの如き金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0110】更に、本発明において用いるこれらの磁性体としては、より好ましくは、表面改質された磁性体を用いる。特に、重合阻害のない表面改質剤により疎水化処理を施したものをを用いることが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

【0111】さらに、これらの磁性体としては、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ のものをを用いるとよい。磁性体としては、10kエスレッド印加での磁気特性として、保持力( $H_C$ )が20乃至300エスレッド、飽和磁化( $\sigma_S$ )が50乃至200emu/g、残留磁化( $\sigma_r$ )が2乃至20emu/gのものをを用いることが好ましい。

【0112】本発明に係るワックスは、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた断層面観察において、該ワックスが結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球状及び／又は紡錘形で島状に分散されていることが好ましい。代表的な一例を図11に示す。

【0113】ワックスを上記の如く分散させ、トナー中に内包化させることにより、本発明に係る一般式(A)で表される化合物を効率良くトナー粒子の表面近傍に存在させることができるので、該化合物の有する荷電制御能力を十分に発揮させることができる。また、トナーの劣化や画像形成装置とのマッチングも良好なものとなるので、良好な帯電性が維持され、ドット再現性に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。更に、加熱定着時にはワックスが効率良く作用するため、低温定着性と耐オフセット性を満足なものとする。

【0114】本発明において、上記の如きワックスの分散状態は以下の様に定義される。すなわち、前述の如くして測定されたトナーの重量平均粒径 $D_4$ ( $\mu\text{m}$ )に対し、 $D_4 \times 0.9$ 以上であり、 $D_4 \times 1.1$ 以下の長径

34

を有するトナーの断層面を20ヶ所選び出す。そして、選び出した各トナーの断層面の長径 $R$ と、長径 $R$ であるトナーの断層面中に存在しているワックスに起因する相分離構造の中で、最も大きいものの長径 $r$ を計測し、 $r/R$ の相加平均値 $(r/R)_{st}$ を求める。得られた $r/R$ の相加平均値 $(r/R)_{st}$ が $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$ を満たす分散状態にある場合、ワックスが結着樹脂と相溶しない状態で、実質的に球形及び／又は紡錘形で島状の分散状態を有しているものとする。

【0115】上記の $r/R$ の相加平均値 $(r/R)_{st}$ が $0.05 \leq (r/R)_{st} \leq 0.95$ を満たす様にワックスを分散させることにより、一般式(A)で表される化合物を効率良くトナー表面に局在化させることができるので、トナーの帯電性の安定化に寄与することが出来る。また、ワックスをトナー粒子中に内包化させることでトナー表面の劣化や画像形成装置への汚染等を防止することができるので、オキシカルボン酸をトナー粒子表面近傍に固定化した効果を持続させることが出来る。更に、 $r/R$ の相加平均値 $(r/R)_{st}$ が、 $0.25 \leq (r/R)_{st} \leq 0.90$ を満たす分散状態にある場合、良好な帯電性が維持され、ドット再現性に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となるので好ましい。また、加熱時にはワックスが効率良く作用するため、低温定着性と耐オフセット性が満足なものとなる。

【0116】トナーの断層面を観察する方法としては、用いるワックスと外殻を構成する樹脂の結晶層と非晶相の微細構造の相違を利用して重金属により一方の成分の電子密度を高めて材料間のコントラストを付ける電子染色法を用いることが好ましい。具体的には、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分に分散させた後、 $40^\circ\text{C}$ の雰囲気温度の中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四酸化ルテニウム( $\text{RuO}_4$ )、また、必要により四酸化オスミウム( $\text{OsO}_4$ )を併用して電子染色を施した後、ダイヤモンドナイフを備えたウルトラミクロームを用いて薄片状のサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてトナーの断面層形態を観察する。上記の方法によりトナー粒子表面に存在する極性樹脂の薄層も確認することが出来る。

【0117】本発明に用いられるワックスは、トナーに使用できる公知のワックスが使用でき、例えばパラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタルワックス及びその誘導体、フィッシュートロブシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、ポリエステル及びその誘導体、エステルワックス及びその誘導体、植物系ワックス及びその誘導体、動物系ワックス及びその誘導体、鉱物系ワックス及びその誘導体が挙げられ、誘導体に酸化物やアルキレンオキサイド付加物、ケン化物、塩が含まれる。

(19)

35

【0118】中でも好ましく用いられるワックスは、低分子量ポリアルキレン、低分子量ポリエステル及びエステルワックス、脂肪族の誘導体である。

【0119】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば、融液晶析及び結晶ろ別）等を利用して、ワックスを分子量により分別したワックスも本発明に好ましく用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行なってもよい。

【0120】更に、本発明で用いるワックスは、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に50～100℃の領域に最大吸熱ピークを示し、該最大吸熱ピークを含む吸熱ピークの始点のオンセット温度が40℃以上であるものを使用することが好ましく、特に、最大吸熱ピークのピーク温度とオンセット温度の温度差が、7～50℃の範囲にあるものを使用することが好ましい。

【0121】上記の如き熱特性を呈するワックスを用いることにより、得られるトナーの良好な定着性はもとより、該ワックスによる離型効果が効率良く発現され、十分な定着領域が確保されると共に、従来から知られるワックスによる現像性、耐ブロッキング性や画像形成装置への悪影響を排除することができるので、本発明に係る一般式(A)で表される化合物の有する効果を十分に引き出すことができる。特に、トナーの粒子形状が球形化するに従い、トナーの比表面積は減少していくので、ワックス成分の熱特性と分散状態を制御することは非常に効果的なものとなる。

【0122】本発明においてワックスの熱特性は「ASTM D3418-22」に準じて測定され、例えば、示差走査熱量計「DSC-7」（パーキンエルマー社製）を用いる。装置検出部の温度補正にはインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはイリジウムの融解熱を用いる。測定に際しては、測定サンプルをアルミニウム製パンに入れたものと、対照用にアルミニウム製パンのみとしたもの（空パン）をセットし、温度20℃～180℃の温度領域を昇温速度10℃/分で昇音した時に得られるDSC曲線を用いる。この時、ワックス成分のみを測定する場合には、予め測定時と同一条件で昇温-降温を行い、ワックス成分が有する前履歴を取り除いた後に測定を開始する。又、トナー中に含まれた状態のワックス成分を測定する場合には、前履歴を取り除く操作を行わず、そのままの状態での測定を行う。

【0123】これらのワックスは、結着樹脂100重量部に対して3～40重量部使用するのが好ましく、より好ましくは5～35重量部である。

【0124】エステルワックスとしては、下記の一般式を満足するエステルワックスが好適である。

【0125】 $R_1-COO-R_2$

【上記式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、炭素数15～45を有す

36

る炭化水素基を夫々示す]

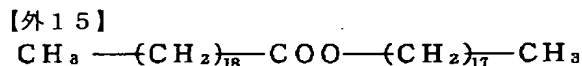
【0126】更に、エステルワックスは、上記式で示されるエステル化合物を含有し、且つ、トータルの炭素数が同一であるエステル化合物が50～95重量%の範囲で含有されているエステルワックスであることが、好ましい。

【0127】本発明においては、トータルの炭素数が同一のエステル化合物の含有量を、下記に説明するガスクロマトグラフィー法（GC法）によって測定した。

【0128】本発明においては、GC-17A（島津製作所製）を用いてガスクロマトグラムを測定した。この際、予めトルエンに1重量%の濃度で溶解させた溶液を測定試料とし、その1マイクロリットルをオンカラムインジェクターを備えたGC装置に注入する。カラムは、0.5mm径×10m長のUltra Alloy-1（HT）を用いた。カラムは、初期温度を40℃とし、そこから40℃/min.の昇温スピードで200℃迄昇温させ、更に15℃/min.で350℃迄昇温させ、次いで7℃/min.の昇温スピードで450℃迄昇温させた。キャリアガスは、Heガスを50kPaの圧力条件で流した。化合物種の同定をする場合には、別途炭素数が既知のアルカンを注入し、上記と同一の流出時間で測定し、得られたガスクロマトグラム同士を比較することや、ガス化成分をマスマスペクトログラフィーへと導入すること等の方法で構造を同定した。又、炭素数が同一のエステル化合物の含有量は、クロマトグラムの総ピーク面積に対する各ピーク面積の比を求めることで、夫々を算出した。

【0129】エステルワックスのクロマトグラムの一例を図1に示す。図1から、トータルの炭素数が38である下記に挙げたようなエステル化合物が約0.6重量%含有され、

【0130】



下記に挙げるようなトータルの炭素数が40であるエステル化合物が約5.8重量%含有され、

【0131】

【外15】



下記に挙げるようなトータルの炭素数が42であるエステル化合物が約19.0重量%含有され、

【0132】

【外17】

【外 2 1】

(21)

39

40

総炭  
素数

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$	36
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$	38
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$	38
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$	40
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$	40
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH}_3$	40
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$	42
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH}_3$	42
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$	42
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$	44
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$	44
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH}_3$	44
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH}_3$	46
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{27} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$	50
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{43} - \text{CH}_3$	60
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{43} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3$	68

【0141】エステルワックスとしては、DSC曲線の最大吸熱ピークのピーク温度が、40～90℃、より好ましくは、55～85℃の範囲にあるものが、トナーの低温定着性、耐オフセット性の向上を図る上で好ましい。

【0142】即ち、ピーク温度が40℃未満であるエステルワックスは、エステルワックスの自己凝集力が弱い  
ため、結果として、トナーの耐高温オフセット性を低下させる傾向にある。一方、ピーク温度が90℃を超える融点が高いエステルワックスは、直接重合法によりトナ  
ー粒子を得る場合においては水系媒体中で良好に造粒及  
び重合を行うため、ピーク温度が高いと造粒中にエステ  
ルワックスが析出してきてしまい、粒度分布のシャープ  
な造粒が困難になる傾向がある。

【0143】又、エステルワックスは、硬度0.5～5.0を有するものであることが好ましい。このエステルワックスの硬度は、直径20mmφで厚さが5mmの円筒形状のサンプルを作製した後、島津製作所製のダイナミック超微小硬度計(DUH-200)を用いてピッカース硬度を測定した値である。測定条件としては、

0.5gの荷重で負荷速度が9.67mm/秒の条件下、10μm変位させた後15秒間保持し、得られた打痕形状を測定してピッカース硬度を求めた。本発明者らの検討によれば、上記の方法で測定した硬度が0.5未満のエステルワックス①を用いた場合には、定着器の圧力依存性及びプロセススピード依存性が大きくなり、耐高温オフセット効果が低下し易くなる。他方、硬度が5.0を超える場合には、トナーの保存安定性が低下し、又、エステルワックス自身の自己凝集力も小さいため、耐高温オフセットが低下する傾向がある。

【0144】エステルワックスは、重量平均分子量(Mw)が200～2,000、数平均分子量(Mn)が150～2,000であることが好ましく、より好ましくは、Mwが300～1,000、Mnが250～1,000であるものが好ましい。即ち、Mwが200未満であり、Mnが150未満のエステルワックスを使用した場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下すると共に、低分子量成分がトナー表面に存在し易くなり、トナーの流動性が低下する。一方、Mwが2,000を超え、Mnが2,000を超えるエステルワックスを使用

(22)

41

した場合には、トナーを製造する場合に造粒性が阻害され、トナーの合がengi易くなる。

【0145】本発明において、ワックスの分子量分布はGPCにより次の条件で測定した。

【0146】(GPC測定条件)

- ・装置：GPC-150C (ウォーターズ社)
- ・カラム：GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)
- ・温度：135℃
- ・溶媒：o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

- ・流速：1.0ml/min.

- ・試料：0.15%の試料を0.4ml注入

【0147】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては、単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用した。更に、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出した。

【0148】トナー中に添加されるその他の添加剤としては、様々な特性付与を目的として、例えば以下に示すようなものが用いられる。滑剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が好適に用いられる。荷電制御性粒子としては、酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムの如き金属酸化物、カーボンブラックが好適に用いられる。これらの添加剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲で用いられる。これらの添加剤は、単独又は混合して使用される。

【0149】本発明のトナーは、現像剤として使用する場合に、好ましくはBET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上である無機微粉末を、トナー粒子100重量部に対して0.5~5重量部の範囲で含有させ、更に、トナーの凝集度が1~20%の範囲になるようにすることが好ましい。上記したように、比表面積が制御された無機微粉末を使用して現像剤を調製することにより、トナー表面近傍に存在する前記一般式

(A) で表される化合物とが相互作用し、トナー粒子への水分の吸着の制御がより顕著に行われるので、摩擦帯電量や帯電速度の低下が抑制される効果が増大するからである。また、該化合物と無機微粉末との相互作用によって、該化合物によるトナー担持体等への汚染発生に対する防止効果が増大する。更に、トナーの凝集度を制御することによって、トナー粒子と無機微粉末の接触状態が制御され、連続複写においても上述した優れた効果が維持される。

【0150】上記したように、本発明で使用する無機微粉末の好ましい比表面積の範囲は、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるが、より好ましくは $50\sim400\text{m}^2/\text{g}$ である。即ち、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 未満の無機微粉末では、

42

トナーの凝集度を制御することが困難であり、また、前記一般式 (A) で表される化合物がトナー粒子表面に存在した場合において、該化合物との相互作用の部位が飽和してしまい、トナー担持体の汚染防止効果が小さくなってしまふ。比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、連続複写時に該無機微粉末がトナー粒子表面に埋め込まれるために、トナーの凝集度が経時変化する場合がある。比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1 (湯浅アイオニクス社製) を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0151】外添する無機微粉末の添加量が0.5重量部未満の場合、トナーの凝集度を制御することが困難であり、5重量部を超えると、遊離した無機微粉末がトナー担持体等を汚染する場合がある。

【0152】また、本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤で、或いは、種々の処理剤で併用して処理されていることも可能であり好ましい。特に、高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されることが好ましい。

【0153】本発明のトナーは、そのまま一成分系現像剤として使用することもできるし、キャリアを用いて二成分系現像剤として使用することもできる。

【0154】二成分系現像剤として用いる場合、例えば、トナーと混合させる磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロムより選ばれる元素から、単独又は複合フェライト状態で構成される。この際に使用する磁性キャリアの形状は、球状、扁平、不定形等のものがあり、更に、磁性キャリアの表面状態の微細構造 (例えば、表面凹凸性) を適宜に制御したものを用いることもできる。また、表面を樹脂で被覆した樹脂被覆キャリアも好適に用いることができる。使用するキャリアの平均粒径は、好ましくは $10\sim100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\sim50\mu\text{m}$ である。また、これらのキャリアとトナーを混合して二成分系現像剤を調製する場合の現像剤中のトナー濃度は、好ましくは2~15重量%程度である。

【0155】本発明に係るトナーを製造する方法としては、結着樹脂、着色剤、ワックス等を加圧ニーダー等により熔融混練した後、冷却した混練物を所望のトナー粒子径に微粉碎し、更に微粉碎物を分級して粒度分布を調整してトナーにする粉砕法；特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報及び特開昭59-61842号公報に記載されている懸濁重合法を用いて直接トナーを製造する方法；特公昭56-13945号

(23)

43

公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用いて熔融混練物を空气中に霧化して球状トナーを製造する方法；及びソープフリー重合法に代表される乳化重合法等、公知の方法を用いることが可能であるが、重合性単量体の重合転化率と水系媒体中のpHを制御しながら懸濁重合を行うことにより形状をコントロールしたトナーを製造することが好ましい。

【0156】すなわち、摩擦帯電量や帯電速度をコントロールする目的でトナー中に添加される前記一般式

〈A〉で表される化合物は、親水性の官能基を多く有しているため、水系分散媒体中で重合性単量体組成物の造粒粒子を重合してトナー粒子を形成する場合、該化合物の水系媒体中への溶出を生じる。該化合物の溶出が生じた場合には、得られたトナー粒子には帯電量や帯電速度に対する改善効果が十分に発現しない。また、溶出した該化合物は界面活性剤の挙動をとるため、重合工程でのトナー粒子の形状保持が非常に困難となり、トナーを所望の粒径分布や形状にコントロールすることができない。特に、該化合物の溶出量が多い場合、トナー粒子より細かい微小粒径の粒子を副生してしまい、画像形成装置とのマッチングにも支障をきたす。

【0157】これに対して、重合性単量体の重合転化率と水系媒体中のpHを制御することにより、該化合物の溶出を防止し、該化合物をトナーの表面近傍に良好な状態で固定化することができる。

【0158】詳しくは、重合性単量体組成物の重合反応において、水系媒体のpHを4.5～8.5好ましくは4.5～6.0に保持しながら重合性単量体の重合転化率を10%以上に高める第1反応工程により、前記一般式〈A〉で表される化合物の水系媒体への溶出を防止し、トナー粒子中に内包化する。さらに、前記第1反応工程の後に水系媒体のpHを9～13に再調整して、重合転化率を更に高める第2反応工程より、トナー中に内包化した該化合物を摩擦帯電に関与できるトナー粒子の表面近傍まで引き出すと同時に、表面に存在する該化合物をアルカリ雰囲気下で溶解除去することができる。

【0159】これにより、前記一般式〈A〉で表される化合物をトナー粒子の表面近傍に良好な状態で固定化することが可能となり、得られるトナーの帯電特性が非常に良好なものとなる。また、微小粒径の粒子の副生を招くことなく、トナー粒子の粒度分布と形状を所望のものにコントロールすることもできるので、帯電特性が相乗的に改善されるとともに画像形成装置へのマッチングを極めて良好なものとすることができる。特に、第1反応工程の水系媒体のpHを4.5～6.0に保持することにより該化合物の内包性が更に高まるので、上記の如き改善効果が一層良好なものとなる。

【0160】なお、本発明において、重合性単量体の「重合転化率」とは、前記重合性単量体組成物に用いられる重合性単量体の総重量( $W_1$ )を基準として、未反

44

応の重合性単量体の総重量( $W_2$ )を定量することにより下記の式から求められる。

【0161】

【外22】

$$\text{重合転化率 (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

【0162】また、未反応の重合性単量体は、反応容器からサンプリングした直後に、重合停止剤や冷メタノール等を採取サンプルに添加して重合反応を停止させ、①熱天秤等により加熱時の重量減少量として測定する熱重量測定(TG)を用いる方法、②ガスクロマトグラフィー(GC)を用いる方法等の公知の方法を適用することにより定量することができる。これらの中でもGCを用いる方法は、特に有効な方法である。

【0163】トナー中の重合性単量体をGCを用いて定量する場合の具体例を以下に示す。

【0164】〈GCの測定条件〉

装置：GC-14A (島津製作所社製)

カラム：熔融シリカキャピラリカラム (J & W SCI ENTIFIC社製；サイズ…30m×0.249mm、液相…DBWAX、膜厚…0.25μm)

試料：2.55mgのDMFを内部標準とし、100mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次にトナー400mgを上記溶媒で10mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5μmのフィルターで濾過する。打ち込み試料量は4μlとする。

検出器：FID (スプリット比…1:20)

キャリアガス：N<sub>2</sub> ガス

オープン温度：70℃→220℃ (70℃で2分待機後、5℃/分の割合で昇温)

注入口温度：200℃

検出器温度：200℃

検量線の作成：サンプル溶液と同様のDMF、アセトン溶液に対象となる重合性ビニル系単量体を加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、重合性ビニル系単量体と内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0165】本発明において、懸濁重合法によりトナーを製造する場合、水系分散媒体を調製する際に使用する分散剤としては、公知の無機系及び有機系の分散剤を用いることができる。具体的には、無機系の分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナが挙げられる。また、有機系の分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、

(24)

45

エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンを用いることができる。

【0166】また、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤の利用も可能である。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムを用いることができる。

【0167】本発明においては、無機系の難水溶性の分散剤が好ましく、しかも酸に可溶性である難水溶性無機分散剤を用いるとよい。また、本発明においては、難水溶性無機分散剤を用い、水系分散媒体を調製する場合に、これらの分散剤が重合性単量体100重量部に対して、0.2～2.0重量部となるような割合で使用することが好ましい。また、本発明においては、重合性単量体組成物100重量部に対して300～3,000重量部の水を用いて水系分散媒体を調製することが好ましい。

【0168】本発明において、上記したような難水溶性無機分散剤が分散された水系分散媒体を調製する場合に、市販の分散剤をそのまま用いて分散させてもよいが、細かい均一な粒度を有する分散剤粒子を得るために、水等の液媒体中で、高速攪拌下、上記したような難水溶性無機分散剤を生成させて調製してもよい。例えば、リン酸三カルシウムを分散剤として使用する場合、高速攪拌下でリン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合してリン酸三カルシウムの微粒子を形成することで、好ましく分散剤を得ることができる。

【0169】上記したような構成を有するトナーの製造方法によれば、従来、荷電制御剤が含有されたトナーにみられていた高湿下での摩擦帯電量の低下、及び低湿下での摩擦帯電速度の低下が抑制され、しかもトナー担持体の汚染の発生を有効に抑制し得るトナーが容易に得られる。

【0170】次に本発明のトナーが適用される画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0171】図2に示す装置システムにおいて、現像器4-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれシアントトナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分方式等によって静電潜像担持体（例えば感光体ドラム）1に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体ドラム1上に形成される。

【0172】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図3に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが感光体ドラム13に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）1

46

1と感光体ドラム13の距離（S-D間距離）Bは100～1000 $\mu$ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 $\mu$ mより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 $\mu$ mを越えると現像スリーブに内包された磁気発生手段14の有する磁極S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0173】交番電界のピーク間の電圧（Vpp）は500～5000Vが好ましく、周波数（f）は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0174】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0175】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0176】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0177】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光体ドラム13との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材18と現像スリーブ11との距離Aを調整したり、現像スリーブ11と感光体ドラム13との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0178】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明の現像剤及び現像方法を用い、特にデジタル潜像を形成した

(25)

47

現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0179】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0180】本発明のトナーは一成分現像にも好適に用いることが出来る。静電潜像担持体上に形成された静電像を現像する装置の一例を示すが必ずしもこれに限定されるものではない。

【0181】図4において、20は静電潜像担持体（感光体ドラム）であり、潜像形成は電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。24はトナー担持体（現像スリーブ）であり、アルミニウムあるいはステン

レス等からなる非磁性スリーブからなる。【0182】現像スリーブ24の略右半周面はトナー容器21内のトナー溜りに常時接触して、その現像スリーブ面近傍のトナーが現像スリーブ面にスリーブ内の

磁気発生手段の磁力で及び／又は静電気力により付着保持される。【0183】本発明では、トナー担持体の表面粗度Ra（μm）を1.5以下となるように設定する。好ましくは1.0以下である。更に好ましくは0.5以下である。

【0184】該表面粗度Raを1.5以下とすることでトナー担持体の有するトナーの搬送能力を抑制し、該トナー担持体上のトナー層を薄層化すると共に、該トナー担持体とトナーの接触回数が増える為、該トナーの帯電性も改善されるので相乗的に画質が向上する。

【0185】該トナー担持体の表面粗度が1.5を超えると、該トナー担持体上のトナー層の薄層化が困難となるばかりか、トナーの帯電性が改善されないで画質の向上は望めない。

【0186】本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JISB 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線

【0187】

【外23】

$$Ra = \frac{1}{a} \int_0^a |f(x)| dx$$

【0188】本発明に用いられるトナー担持体として

48

は、たとえばステンレス、アルミニウム等から成る円筒状、あるいはベルト状部材が好ましく用いられる。また必要に応じ表面を金属、樹脂等のコートをして良く、樹脂や金属類、カーボンブラック、帯電制御剤等の微粒子を分散した樹脂をコートしても良い。

【0189】本発明では、トナー担持体の表面移動速度を静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05～3.0倍となるように設定することで、該トナー担持体上のトナー層は適度な攪拌効果を受ける為、静電潜像の忠実再現が一層良好なものとなる。

【0190】該トナー担持体の表面移動速度が、静電潜像担持体の表面移動速度に対し1.05倍未満であると、該トナー層の受ける攪拌効果が不十分となり、良好な画像形成は望めない。また、ベタ黒画像等、広い面積にわたって多くのトナー量を必要とする画像を現像する場合、静電潜像へのトナー供給量が不足し画像濃度が薄くなる。逆に3.0を超える場合、上記の如きトナーの過剰な帯電によって引き起こされる種々の問題の他に、機械的ストレスによるトナーの劣化やトナー担持体へのトナー固着が発生し、促進され、好ましくない。

【0191】トナーTはトナー容器21に貯蔵されており、供給部材22によって現像スリーブ上へ供給される。供給部材として、多孔質弾性体、例えば軟質ポリウレタンフォーム等の発泡材より成る供給ローラーが好ましく用いられる。該供給ローラーを現像スリーブに対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリーブ上へのトナー供給と共に、スリーブ上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、供給ローラーの現像スリーブへの当接幅は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。その一方で、トナーに対する過大なストレスを余儀なくされ、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ、供給ローラー等へトナーの融着・固着が生じやすくなるが、本発明の現像法に用いられるトナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有しているので、該供給部材を有する現像法においても好ましく用いられる。また、供給部材として、ナイロン、レーヨンの如き樹脂繊維より成るブラシ部材を用いてもよい。尚、これらの供給部材は磁気拘束力を利用できない非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法に使用してもよい。

【0192】現像スリーブ上に供給されたトナーは規制部材によって薄層かつ均一に塗布される。トナー薄層化規制部材23は、現像スリーブと一定の間隙において配置される金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレードであってもよいし、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミックなどを用いた剛体ローラーやスリーブを用いても良く、それらの内部に磁気発生手段を

(26)

49

入れても良い。また、トナー薄層化の規制部材としてトナーを圧接塗布する為の弾性ブレードや弾性ローラーの如き弾性体を用いても良い。例えば図4において、弾性ブレード23はその上辺部側である基部をトナー容器21側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブ24の順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ24表面に適度の弾性押圧をもって当接させる。この様な装置によると、環境の変動に対しても安定で、緻密なトナー層が得られる。その理由は必ずしも明確ではないが、該弾性体によって現像スリーブ表面と強制的に摩擦される為トナーの環境変化による挙動の変化に関係なく常に同じ状態で帯電が行われる為と推測される。

【0193】その一方で帯電が過剰になり易く、現像スリーブや弾性ブレード上にトナーが融着し易いが、本発明に用いられるトナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0194】該弾性体には所望の極性にトナーを帯電させるのに適した摩擦帯電系列の材質を選択することが好ましく、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート等の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体

が使用できる。また、それらの複合体であっても良い。

【0195】また、弾性体とトナー担持体に耐久性が要求される場合には、金属弾性体に樹脂やゴムをスリーブ当接部に当るように貼り合わせたり、コーティング塗布したものが好ましい。

【0196】更に、弾性体中に有機物や無機物を添加しても良く、熔融混合させても良いし、分散させても良い。例えば、金属酸化物、金属粉、セラミックス、炭素同素体、ウィスカー、無機繊維、染料、顔料、界面活性剤などを添加することにより、トナーの帯電性をコントロールできる。特に、弾性体がゴムや樹脂等の成型体の場合には、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化錫、酸化ジルコニア、酸化亜鉛等の金属酸化物微粉末、カーボンブラック、一般にトナーに用いられる荷電制御剤等を含

有させることも好ましい。

【0197】またさらに、規制部材である現像ブレード、供給部材である供給ローラー、ブラシ部材に直流電場及び／または交流電場を印加することによって、トナーへのほぐし作用のため現像スリーブ上の規制部位においては、均一薄層塗布性、均一帯電性がより向上し、供給部位においては、トナーの供給／はぎとりがよりスムーズになされ、十分な画像濃度の達成及び良質の画像を得ることができる。

【0198】該弾性体とトナー担持体との当接圧力は、トナー担持体の母線方向の線圧として、 $0.1 \text{ kg/m}$ 以上、好ましくは $0.3 \sim 25 \text{ kg/m}$ 、更に好ましくは $0.5 \sim 12 \text{ kg/m}$ が有効である。これによりトナーの凝集を効果的にほぐすことが可能となり、トナーの

50

帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。当接圧力が $0.1 \text{ kg/m}$ より小さい場合、トナーの均一塗布が困難となり、トナーの帯電量分布がブロードになりカブリや飛散の原因となる。また当接圧力が $25 \text{ kg/m}$ を超えると、トナーに大きな圧力がかかり、トナーが劣化したり、トナーの凝集物が発生するなど好ましくない。またトナー担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。

【0199】静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 $\alpha$ は、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ に設定され、ドクターブレードとトナー担持体との間隙は、 $50 \sim 400 \mu\text{m}$ に設定されることが好ましい。

【0200】トナー担持体上のトナー層の層厚は、静電潜像担持体とトナー担持体との間隙 $\alpha$ よりも薄いことが最も好ましいが、場合によりトナー層を構成する多数のトナーの穂のうち、一部は静電潜像担持体に接する程度にトナー層の層厚を規制してもよい。

【0201】一方、トナー担持体には、バイアス電源26により静電潜像担持体との間に交番電界を印加することによりトナー担持体から静電潜像担持体へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることが出来る。交番電界の $V_{pp}$ は $100 \text{ V}$ 以上、好ましくは $200 \sim 3000 \text{ V}$ 、更に好ましくは $300 \sim 2000 \text{ V}$ で用いるのが良い。また、 $f$ は $500 \sim 5000 \text{ Hz}$ 、好ましくは $1000 \sim 3000 \text{ Hz}$ 、更に好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ Hz}$ で用いられるこの場合の波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0202】図2において、静電潜像担持体1は $a-Si$ 、 $CdS$ 、 $ZnO_2$ 、 $OPC$ 、 $a-Si$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。静電潜像担持体1は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0203】静電潜像担持体1としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0204】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0205】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルミングが起こりにくい。

【0206】帯電工程では、コロナ帯電器の如く、帯電

(27)

51

手段と静電潜像担持体1とが非接触である方式と、帯電ローラの如く接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図2に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0207】帯電ローラ2は、中心の芯金2bとその外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラ2は、静電潜像担持体1面に押圧力をもって圧接され、静電潜像担持体1の回転に伴い従動回転する。

【0208】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧は $0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数は $50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧のみを用いた時には、直流電圧は $\pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0209】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0210】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性皮膜をもうけても良い。離型性皮膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0211】静電潜像担持体上のトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体5に転写される。静電潜像担持体表面は、クリーニングブレード8を有するクリーニング手段9でクリーニングされる。

【0212】中間転写体5は、パイプ状の導電性芯金5bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層5aからなる。芯金5bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0213】中抵抗の弾性体層5aは、シリコンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積低効率）を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0214】中間転写体5は静電潜像担持体1に対して並行に軸受けさせて静電潜像担持体1の下面部に接触させて配設しており、静電潜像担持体1と同じ周速度で矢印の方向に回転する。

【0215】静電潜像担持体1の面に形成担持された第1色のトナー像が、静電潜像担持体1と中間転写体5と

52

が接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体5に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体5の外面对して順次に中間転写されていく。

【0216】必要により、着脱自在なクリーニング手段10により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体5の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱されないようにクリーニング手段10は、中間転写体表面から離される。

10 【0217】中間転写体5に対して並行に軸受けさせて中間転写体5の下面部に接触させて、中間転写体から転写材へとトナー画像の転写を行う転写手段が配設され、転写手段7は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体5と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段7は直接中間転写体5と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体5と転写手段7との間に接触するように配置されても良い。

20 【0218】転写ローラの場合、中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものである。

【0219】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

30 【0220】例えば、転写ローラ7の導電性弾性層7bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレンジエン系三元共重合体（EPDM）等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金7aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、 $\pm 0.2 \sim \pm 10 \text{ kV}$ が好ましい。

【0221】次いで転写材6上のトナー画像は加熱加圧定着手段Hによって定着される。加熱加圧定着手段としては、ハロゲンヒーター等の発熱体を内蔵した加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラを基本構成とする熱ロール方式や、フィルムを介してヒーターにより加熱定着する方式（図5、6）が挙げられるが、本発明のトナーは定着性と耐オフセット性に優れるので上記の如き加熱加圧定着手段と良好なマッチングを示す。

【0222】本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性が優れているので、静電潜像担持体上にフィルミングを生じにくい。更に、多数枚耐久試験を行なっても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面

50

(28)

53

への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。特に静電潜像担持体や中間転写材上の転写残トナーをクリーニングブレードの如きクリーニング手段で除去し、回収された該転写残トナーを再度利用するいわゆるリユース機構を有する画像形成装置に好ましく用いられる。

【0223】図10を用いてリユース機構を説明する。転写工程後、感光体ドラム120上に残存している転写残トナーを該感光体ドラムに当接している弾性ブレード122により掻き落とし、クリーナー121内部に回収する。回収された転写残トナーは、クリーナスクリュウ123を経て、搬送スクリュウを設けた供給用パイプ124によって搬送され、ホッパー125を介して現像器126に戻される。戻された転写残トナーは、再度、現像に供される。

【0224】更に、トナー担持体として、弾性ローラを用い、この弾性ローラ表面にトナーをコーティングし、トナー層を形成し、このトナー層を像担持体としての感光体表面と接触させて現像を行う一成分接触現像法を用いることもできる。

【0225】一成分接触現像法においては、トナーは、磁性又は非磁性のいずれでも良く、トナー層と感光体表面が接触していることが重要となる。トナー担持体は実質的に感光体表面と接触していることが好ましいが、これは、トナー担持体からトナー層を除いたときに該トナー担持体が感光体表面と接触しているということを意味する。このとき、トナーを介して、感光体と感光体表面に対向する弾性ローラ間に働く電界によってエッジ効果のない画像を得るためには、弾性ローラ表面あるいは表面近傍が電位を持ち、感光体表面とトナー担持体表面間で電界が形成される必要がある。このため、弾性ローラの低抵抗の芯材の表面に弾性ゴムによって形成される弾性層が中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つこと、または低抵抗の導電性ローラの表面層に薄層の誘電層を設けることも利用できる。さらには、導電性ローラ上に感光体表面に対向する表面側を絶縁性物質により被覆した構成、あるいは、絶縁性スリーブで感光体に対向しない内面側に導電層を設けた構成も可能である。

【0226】一成分接触現像法を用いた場合、トナーを担持するためのトナー担持体としての現像ローラ表面と感光体表面とは、同方向に回転していても良いし、逆方向に回転していても良い。その回転方向が同方向である場合には、現像ローラ表面の周速は、感光体の周速に対して、周速比で100%よりも大きいことが好ましい。100%以下であると、ラインの切れが悪いなどの画像品質に問題を残す。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠

54

実な画像が得られる。

【0227】本発明の画像形成方法を添付図面を参照しながら説明する。

【0228】図7は、本発明の一成分接触現像法の実施例の一例としてプロセスカートリッジを有する画像形成装置を模式的に示した図である。

【0229】接触帯電手段である帯電ローラ51により感光体56を帯電し、レーザー光60で画像部分を露光して静電潜像を形成する。現像器52に収納されているトナー50をトナー塗布ローラ55及び塗布ブレード53によりトナー担持体54上に塗布し、トナー担持体54上のトナー層を感光体56の表面に接触させて感光体56上の静電潜像を反転現像法により現像し、トナー画像を感光体56上に形成する。トナー担持体54には、バイアス印加手段61により少なくとも直流バイアスが印加される。感光体56上のトナー画像は、搬送されてくる転写材としての記録材58上へ、バイアス印加手段62によりバイアスが印加されている転写手段である転写ローラ57により転写され、記録材上に転写されたトナー画像は、加熱ローラと加圧ローラとを有する加熱加圧定着手段63により定着される。

【0230】画像形成装置は、転写ローラ57による転写部と帯電ローラ51による帯電部との間に、感光体56の表面に当接するブレード状のクリーニング部材59を有している。転写工程後の感光体56上の転写残余のトナーは、クリーニング部材59によって掻き取られクリーナーによって回収される。転写残余のトナーが除去された感光体56は、再度、帯電ローラ51で帯電され、帯電後にレーザー光60の露光により静電潜像が形成される。感光体56上の静電潜像は、トナー担持体54上のトナーにより現像される。現像工程後の感光体56上のトナー画像は、搬送されてくる記録材58上に転写ローラ57により転写される。転写工程後の感光体56は、クリーニング部材により転写残余のトナーの除去が行われた後、帯電ローラ51により再度帯電され、以後同様な工程が繰り返し実施される。

【0231】図8は、トナー担持体としての現像スリーブに対するトナーの供給に加えて、現像スリーブからの現像に寄与されたトナーのはぎ取りを、より円滑に行うことができる画像形成装置の他の例を示す。

【0232】図9において、71は感光ドラムで、その周囲に接触帯電手段である一次帯電ローラ72、現像手段である現像器78、接触転写手段である転写帯電ローラ91、レジスタローラ89が設けられている。そして感光ドラム71は一次帯電ローラ72によって例えば700Vに帯電される。バイアス印加手段75による印加電圧は直流電圧が例えば1350Vである。そして、レーザー発生装置76によりレーザー光77を感光ドラム71に照射することによって露光され、デジタルな静電潜像が形成される。感光ドラム71上の静電潜像

(29)

55

は、現像器78によって非磁性一成分トナー85で現像され、転写材としての記録材90を介して感光ドラム71に当接されたバイアス印加手段94でバイアス電圧が印加されている転写ローラ91により、記録材90上へ転写される。トナー画像96をのせた記録材90は、搬送ベルト95により加熱ローラ98及び加圧ローラ99を有する加熱加圧定着器97へ運ばれ、トナー画像は記録材90上に定着される。102は、クリーニング部材101を有するクリーナーであり、転写工程後の感光ドラム上の転写残余のトナーは、クリーニング部材101で掻き取られクリーナー102によって回収される。

【0233】帯電ローラ72は、中心の芯金74とその外周を形成した導電性弾性層73とを基本構成とするものである。

【0234】現像器78は、図9に示すように、感光ドラム71にトナー担持体としての現像スリーブ79上のトナー層が接触し、バイアス印加手段88でバイアスが印加されている芯金80及び弾性層81を有する弾性ローラ79からなるトナー担持体としての現像スリーブが配設されている。現像器78内には、バイアス印加手段87でバイアスが印加されている芯金83と弾性層84を有するトナー塗布ローラ82が配設されている。現像スリーブ79に付着して搬送されるトナー量を規制する部材として、トナー規制ブレード86が配設され、トナー規制ブレード86の現像スリーブ79に対する当接圧により、現像領域に搬送されるトナー量（トナー層厚）が制御される。現像領域では、現像スリーブ79に少なくともとも直流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナー層は、感光ドラム71表面に接触し、静電潜像に応じて感光ドラム71上に転移してトナー画像を形成する。

【0235】感光ドラム71の明部電位が0～250Vであり、暗部電位が300～1000Vである場合に、バイアス印加手段87により印加される供給バイアス電圧が100～900Vであり、バイアス印加手段88により印加される現像バイアス電圧が100～900Vであることが好ましい。

【0236】さらに、バイアス印加手段87により印加される供給バイアス電圧は、バイアス印加手段88により印加される現像バイアス電圧よりも絶対値で10～400V大きい方が、非磁性トナー85の現像スリーブ79へ供給及び非磁性トナーの現像スリーブ79からののはぎ取りが円滑に行われるので好ましい。

【0237】現像スリーブ79の回転方向に対して、トナー塗布ローラ82は、矢印で示す通りお互いの表面がカウンター方向に移動する（回転方向は同方向）ことが、非磁性トナーの供給及びはぎ取りの点で好ましい。

【0238】図7、図8においては、転写工程で転写されずに静電潜像担持体の表面に存在している転写残トナーを静電潜像担持体表面にクリーニング部材を当接する

56

ことによって除去しているが、転写残トナーのクリーニングを現像時に現像工程と同時に「現像兼クリーニング方式」を用いた画像形成方法も好ましい態様の一つである。

【0239】この現像兼クリーニング方式においては、転写部と帯電部との間及び帯電部と現像部との間に、静電潜像担持体の表面に当接して静電潜像担持体の表面に存在する転写残トナーを除去するためのクリーニング部材を有していない。

10 【0240】転写残余のトナーの帯電は、転写バイアス条件、転写材の抵抗によっても大きく変化する。転写バイアスは一般にトナーの帯電極性とは逆極性の電圧が印加されるが、現像が正現像（トナー帯電極性と感光体帯電極性が逆）である場合、転写材が厚紙やOHTフィルムのように高抵抗なものであると、高い帯電を持ったトナー粒子が感光体との強い付着力によって転写されることがなく、そのままの帯電極性でクリーニング工程へと進むことから、クリーニングしきれなくなりやすい。

20 【0241】したがって、トナーとしては、感光体上の現像されたトナーの帯電量が適正に制御され、元々高い帯電量のトナーが感光体に現像されていないことが好ましい。

【0242】高い帯電量のトナーが感光体に現像されないようにするためには、トナーへの帯電付与域はトナーの帯電性を抑える必要があるが、トナーの帯電が十分でないとカブリやトナー飛散及び転写性の低下の如き弊害が生じやすくなる。

30 【0243】本発明に係るトナーは、トナー中に前記一般式〈A〉で表される化合物を含有させることで、過剰な高帯電トナー粒子の生成を抑制し、適正な帯電量をトナーに持たせることが可能になった。これにより、現像工程においても耐久性に優れた安定した性能を示す。

【0244】一方、現像が反転現像（トナー帯電極性と感光体帯電極性が同極性）の場合、転写材が薄紙のように電界を通しやすいものであると、転写バイアスによって逆極性に強く帯電されるトナー粒子ができ、この逆極性に強く帯電したトナー粒子は、やはり感光体との強い付着力を持ちクリーニングしきれなくなりやすい。

40 【0245】これに対して、本発明においては前記一般式〈A〉で表される化合物を含有したトナーを用いることで、過剰に逆帯電したトナー粒子の生成を抑制することが可能となった。また、転写バイアスによるトナー帯電量の制御も、本発明に係る前記一般式〈A〉で表される化合物を含有したトナーを用いることで容易となる。

50 【0246】これらの理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らの知見によれば、本発明に用いられる前記一般式〈A〉で表される化合物は、トナーが過剰に高帯電量となるチャージアップ現象を防止していると共に、転写工程でトナーの帯電極性と逆電界を印加しても、過剰な逆電荷をトナー粒子が保持しにくくしてい

(30)

57

ることによるものと考えられる。

【0247】現像兼クリーニング方式の原理は、電子写真各工程における感光体上のトナーの帯電極性及び帯電量を制御することと、反転現像方法を用いることにある。

【0248】例を挙げて説明すると、マイナス帯電性の感光体及びマイナス帯電性のトナーを用いた場合、その転写工程において、プラス極性の転写部材によって可視化された像を転写材に転写することになるが、転写材の種類（厚み、抵抗、誘電率の違い）と画像面積の関係により、転写残余のトナーの帯電極性がプラスからマイナスまで変動する。しかし、マイナス帯電性の感光体を帯電する際のマイナス極性の帯電部材により、感光体表面と共に転写残余のトナーまでもが、転写工程においてプラス極性に振れていたとしても、一様にマイナス側へ帯電極性を揃えることができる。それゆえ、現像時に一様にマイナス極性に帯電したトナー粒子が感光体表面に存在していても、現像方法として反転現像を用いた場合、マイナスに帯電された転写残余のトナーは、トナーの現像されるべき明部電位部には残り、トナーの現像されるべきでない暗部電位には、現像電界の関係上トナー担持体の方に引き寄せられ、残留しない。

【0249】しかしながら、現像兼クリーニング方式を用いて、より高速なプロセススピードの画像形成を行うとする場合には、感光体単位面積あたりの帯電時間の減少に相関して、帯電部材により感光体表面を帯電すると共に、転写残余のトナーの帯電極性を一様に揃えることが困難となる。このため、現像方法として反転現像を用いた場合、トナーの現像されるべきでない暗部電位上の転写残余のトナーが、現像電界によってトナー担持体の方に引き寄せられ回収することも困難となる。さらに、トナー担持体に摺擦の如き機械的力によって回収されたとしても、転写残余のトナーの帯電が均一に揃えられていないと、トナー担持体上のトナーの帯電性に悪影響を及ぼし、現像特性を低下させる。

【0250】感光体の帯電と同時に転写残余のトナーの帯電極性を制御することにより、現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法が成立する。しかし、このように、より高速なプロセススピードの画像形成において、現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法を適用する場合には、転写残余のトナーの帯電極性制御が困難になり現像での回収不良を起こしやすくなり、現像自体も高速化されるため現像工程で回収される転写残余のトナーの帯電が現像特性により大きく影響し、現像性能の低下を招きやすくなるという問題点がある。

【0251】さらに、高速なプロセススピードの画像形成において、現像兼クリーニング方式を用いた場合に \*

- ・ スチレン単量体
- ・ n-ブチルアクリレート単量体
- ・ ジビニルベンゼン単量体

58

\* は、帯電部材の汚染による帯電不良も起こしやすくなる。

【0252】本発明者らの検討により、現像ローラのプロセススピードが $120\text{ mm/sec}$ 以上、さらには $150\text{ mm/sec}$ 以上の、より高速なプロセススピードの画像形成において、現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方式においては、現像時の転写残余のトナーの回収性向上には、帯電極性制御がより迅速に行われなければならない、現像性能の保持には、帯電部材を通過する際、転写残余のトナーがより確実に且つ均一に帯電極性制御されねばならないことが判明した。

【0253】特に、帯電部材と感光体を当接させ帯電を行う、いわゆる接触帯電法においては、その帯電機構としては、所謂パッションの法則に従う放電を利用すると、帯電部材が感光体に接触していること及び放電エネルギーによるトナー劣化に起因する帯電部材への付着性の悪化も生ずる。

【0254】ブレード、又はファープラシの如きクリーニング部材により、転写残トナーを感光体上から取り除くクリーニング方式においては、感光体上に存在するトナーの帯電、現像装置での回収性及びこのトナーが現像装置内に回収され再利用される際の現像性能への影響を考慮に入れた検討は、従来行われていなかった。

【0255】そこで、本発明者らは、様々なトナーについて鋭意検討を行い、現像兼クリーニング方式を用いた画像形成方法においては、トナーの帯電部材通過時の帯電制御特性が、これら耐久特性や画像品質特性と密接につながりがあることを見出し、特にトナー中に前記一般式(A)で表される化合物を含有させることで、トナーの帯電部材通過時の帯電制御性が改善されることを見出した。

【0256】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。尚、以下の配合における部数は全て重量部である。

【0257】トナーの製造例(1)

高速攪拌装置TK-ホモミキサー（特殊機化工業社製）を備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水710部と $0.1\text{ mol/l}$ リットル $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液450部を添加し、高速攪拌装置の回転数を1000rpmに調整し、 $60^\circ\text{C}$ に加熱せしめた。ここに $1.0\text{ mol/l}$ リットル $\text{CaCl}_2$ 水溶液68部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散在 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。

【0258】一方、

- 165部
- 35部
- 0.5部

(31)

59

・着色剤（カーボンブラック；かさ密度 $370\text{ g/cm}^3$ ）

・飽和ポリエステル樹脂

（テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA、

酸価 $15\text{ mg KOH/g}$ ）

・荷電制御剤（化合物No. 1）

・ワックス（エステル化合物； $\text{mp}=70^\circ\text{C}$ ）

60

14部

10部

2部

20部

上記原材料をアトライター（三井金属社製）を用い3時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10部を添加して得られた重合性単量体組成物を、上記水系分散媒体中に投入し、高速攪拌装置の回転数を $10000\text{ rpm}$ に維持して造粒を行った。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ $70^\circ\text{C}$ で2時間反応させた後、 $90^\circ\text{C}$ で10時間重合させた。

【0259】反応終了後、懸濁液を冷却し、希塩酸を加えて難水溶性分散剤を溶解し、濾過、水洗、乾燥させた後、風力分級で所望の粒度に分級し、着色粒子（A）を得た。

【0260】上記着色粒子（A）100部に対して疎水性シリカ微粉体（BET： $250\text{ m}^2/\text{g}$ ）1.5部をヘンシェルミキサー（三井金属社製）で乾式混合して、本発明のトナー（A）とした。

【0261】トナー（A）のコールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定した粒度は、重量平均粒径（ $D_4$ ）が $6.8\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径（ $D_1$ ）が $5.4\text{ }\mu\text{m}$ で、変動係数が26、微粉量（個数分布における $4.00\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の存在割合）が16個数%であり、形状係数 $\text{SF}-1$ は120、 $\text{SF}-2$ は115、 $(\text{SF}-2)/(\text{SF}-1)$ は0.96であった。

【0262】また、フロー式粒子像測定装置FPIA-1000型（東亜医用電子社製）を用いて測定した平均円形度（ $c$ ）は0.976、円形度標準偏差（ $\text{SDc}$ ）は0.031、円形度0.950未満の粒子の割合は13（個数%）であった。

【0263】更に、トナー（A）の摩擦帯電量を測定したところ $45\text{ mC/kg}$ であった。

【0264】本発明において、トナーの摩擦帯電量は吸引法により測定した。まず、トナー0.5gとキャリア\*

## トナーの製造例（5）

40

・スチレン-ブチルアクリレート共重合樹脂

100部

（ガラス転移温度 $70^\circ\text{C}$ ）・着色剤（トナーの製造例（1）で用いたカーボンブラック；かさ密度 $370\text{ g/cm}^3$ ）

5部

・荷電制御剤（化合物No. 1）

1部

・ワックス成分（低分子量ポリプロピレン； $\text{mp}=125^\circ\text{C}$ ）

4部

を混合し、二軸エクストルuderで熔融混練した。この混練物を冷却後、ハンマーミルで粗粉碎し、ジェットミルで微粉碎し、更に、加熱球形化した後に分級し、着色粒子（E）を得た。

\*（EFV-200/300、パウダーテック社製）9.5gを秤量し、これを50mlのポリエチレン容器に入れ、測定環境（ $23^\circ\text{C}/60\%\text{RH}$ ）下に2日間放置する。その後、容器に密栓をし、50回振とうして、トナーとキャリアの混合サンプルを調製する。

【0265】本発明で使用した帯電量測定装置を図12に示す。キャリアを捕捉し、トナーのみを吸引除去し得る開口径を有する500メッシュの導電性スクリーン43を底部に備えた金属製の測定容器42に、上記混合サンプル1.0~1.2gを秤量して入れ、金属製の蓋44をする。次に、測定容器42と絶縁部を介して接続された吸引機を用いて、風量調整弁46により真空計45が $250\text{ mmHg}$ となるように吸引口47から1分間吸引する。この時、電位計49に示される電圧値V

(V)とコンデンサー48の静電容量C( $\mu\text{F}$ )から算出される電荷量を吸引除去したトナー量w(g)で除したものを摩擦帯電量( $\text{mC/kg}$ )とした。

【0266】摩擦帯電量( $\text{mC/kg}$ )= $\text{CV}/\text{w}$

【0267】なお、トナー（A）中のワックスの含有状態をTEMで観察したところ、図10(a)の模式図の様に結着樹脂と相溶しない状態で実質的に球状を呈して内包化されており、 $(r/R)_{\text{st}}$ の値は0.62だった。

【0268】さらにトナー（A）7部と樹脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒径： $45\text{ }\mu\text{m}$ ）93部とを混合して、二成分系現像剤（A）を調製した。

## 【0269】トナーの製造例（2）～（4）

化合物No. 1とカーボンブラックに代え、表3に示す荷電制御剤と着色剤をそれぞれ用いる以外はトナーの製造例1と同様にして、トナー（B）～（D）及び二成分系現像剤（B）～（D）を得た。

## 【0270】

【0271】この着色粒子（E）100部に対して、ヘキサメチルジシラザンで処理した疎水性シリカ微粉（BET比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）1.5部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、トナー（E）を得た。

50

(32)

61

【0272】なお、トナー（E）中のワックスは微分散状態で分散しており、 $(r/R)_{st}$ は0.01以下である。

【0273】さらに該トナー（E）7部と樹脂コート磁性フェライトキャリア（平均粒子径：45 $\mu$ m）93部とを混合して、二成分系現像剤（E）を調製した。

【0274】トナーの製造例（6）、（7）

化合物No. 1の使用量を各々0.2部、7.0部とする以外はトナーの製造例1と同様の方法により、トナー（F）、（G）、及び二成分系現像剤（F）、（G）を調製した。

【0275】トナーの比較製造例（1）

加熱球形化処理を施さないことを除いては、トナーの製

62

造例5と同様にして、比較用トナー（a）、及び比較用二成分系現像剤（a）を得た。

【0276】トナーの比較製造例（2）

化合物No. 1の代わりに、サリチル酸のFe錯体2部、及びワックスとして酸変性ポリプロピレンワックス（mp=125℃）4部を用いること以外は、トナーの製造例1と同様にして、比較用トナー（b）、及び比較用二成分系現像剤（b）を得た。

【0277】それぞれの製造例におけるトナーの処方と得られたトナーの諸性状を表3に示す。

【0278】

【表3】

10

(33)

63

64

表3

トナー No.	トナー処方	荷電制御剤 (重量部)	着色剤 (重量部)	結着樹脂100重量部当りの 荷電制御剤量(重量部)	形状係数			J-カラー粒子-粒度分布				FPIA円形度分布			ワックスの存在状態 (r/r)st	摩擦帯電量 (nC/kg)
					SF-1	SF-2	$\frac{(SF-2)}{(SF-1)}$	重量平均粒子径 D4 (μm)	周数平均粒子径 D1 (μm)	微粉量(%)	変動係数	平均円形度-c	円形度標準偏差 SDc	円形度未満 0.950 (個数%)		
トナー製造例(1)	トナー(A)	化合物No.1 (1)	カネガタック (7)	1	120	115	0.96	6.8	5.4	16	22	0.976	0.031	13	球状 0.62	-45
トナー製造例(2)	トナー(B)	化合物No.1 (1)	C.I.ピグメント 1,1 (5)	1	121	118	0.98	7.2	5.5	10	23	0.973	0.030	12	球状 0.59	-42
トナー製造例(3)	トナー(C)	化合物No.1 (1)	C.I.ピグメント 7a-2 (5)	1	121	110	0.91	6.9	5.8	15	22	0.974	0.030	15	球状 0.63	-50
トナー製造例(4)	トナー(D)	化合物No.9 (1)	C.I.ピグメント 41a-16	1	127	117	0.92	7.5	6.2	10	21	0.971	0.033	19	球状 0.60	-37
トナー製造例(5)	トナー(E)	化合物No.14 (1)	カネガタック (5)	1	120	136	1.13	7.0	6.2	22	31	0.972	0.037	25	微分散 ≤0.01	-43
トナー製造例(6)	トナー(F)	化合物No.1 (0.1)	カネガタック (7)	0.1	130	130	1.00	7.0	6.0	10	24	0.966	0.034	20	球状 0.55	-10
トナー製造例(7)	トナー(G)	化合物No.1 (3.5)	カネガタック (7)	3.5	150	130	0.86	6.9	6.5	12	23	0.945	0.037	33	球状 0.48	-75
トナー比較製造例 (1)	比較用 トナー(a)	化合物No.1 (1)	カネガタック (5)	1	164	143	0.87	7.1	5.6	31	33	0.928	0.059	59	微分散 ≤0.01	-34
トナー比較製造例 (2)	比較用 トナー(b)	酢酸鉄 Fe錯体 (1)	カネガタック (7)	1	132	125	0.95	6.9	5.7	32	26	0.970	0.036	21	微分散 0.03	-26

※表中、トナー処方では重合性単量体の総重量部数、又は結着樹脂の総重量部数100重量部当りの添加量を記載。

## 【0279】実施例1～7及び比較例1、2

本実施例及び比較例においては、図2に示す如き画像形成装置を用いた。また現像装置としては図3に示すものを用いた。

【0280】感光体ドラム1は、基材1a上に有機光半導体を有する感光層1bを有し、矢印方向に回転し、対抗し接触回転する帯電ローラー2（導電性弾性層2a、芯金2b）により感光体ドラム1上に約600Vの表面電位に帯電させる。露光3は、ポリゴンミラーにより感光体上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が-100V、暗部電位が-600V

の静電荷像が形成される。現像器4-1を用い、感光体1上に反転現像方法を用いトナー像を得た。該トナー像は、中間転写体5（弾性層5a、支持体としての芯金5b）上に転写される。感光体1上の転写材トナーはクリーナー部材8により、残トナー容器9中に回収される。

【0281】中間転写体5は、パイプ状の芯金5b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジェンラバー（NBR）中に十分分散させた弾性層5bをコーティングした。該コート層5bの硬度は、「JIS K-6301」に準拠し30度で且つ体積固有抵抗地は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。感光体1から中間転写体

(34)

65

5への転写に必要な転写電流は約 $5\mu\text{A}$ であり、これは電源より $+500\text{V}$ を芯金5b上に付与することで得られた。

【0282】転写ローラ7の外形 $20\text{mm}$ で直径 $10\text{mm}$ の芯金7b上にカーボンの導電性付与部材をエチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体 (EPDM) の発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成した弾性層7aを有し、弾性層7aの体積固有抵抗値は、 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ で、「JIS K-6301」の基準の硬度は35度の値を示すものを用いた。転写ローラには電圧を印加して $15\mu\text{A}$ の転写電流を流した。

【0283】加熱定着装置Hにはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。

【0284】この時上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は $60\text{mm}$ であった。また、定着温度は $160^\circ\text{C}$ 、ニップ幅を $7\text{mm}$ に設定した。

\*  
[表4]

		プリントアウト画像評価						画像形成装置とのマッチング評価			
		画像濃度				画像カブリ	画像中抜け	現像スリーブ	感光ドラム	中間転写体	定着装置
		初期	1000枚	5000枚	10000枚						
実施例1	現像剤 (A)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	現像剤 (B)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	現像剤 (C)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例4	現像剤 (D)	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
実施例5	現像剤 (E)	A	A	B	C	C	C	C	C	C	C
実施例6	現像剤 (F)	B	B	B	C	C	B	B	C	B	A
実施例7	現像剤 (G)	A	A	B	B	B	C	B	B	C	B
比較例1	比較用現像剤 (a)	A	B	C	D	D	D	D	C	C	D
比較例2	比較用現像剤 (b)	C	A	B	C	C	C	D	D	C	B

【0290】実施例1～4において、画像形成装置とのマッチングが特に良好であったが、本発明者等はこの理由について、本発明では、トナーの形状分布とトナーの内部構造が精密に制御されているために、本発明に係る荷電制御剤の有する優れた帯電付与能が発現されやすいものである、及び本発明のトナーが、画像形成装置に対する汚染性を抑制したものである、という二点が相乗的に作用した結果であると考えられる。

#### 【0291】実施例8

本実施例では市販のレーザービームプリンターLBPEX (キヤノン社製) にリユース機構を取り付け改造し、再設定して用いた。一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー (直径 $12\text{mm}$ 、当接圧 $50\text{g}/\text{cm}$ ) を使用し、静電潜像担持体にレーザー露光 ( $600\text{dpi}$ ) により暗部電位 $V_D = -700\text{V}$ 、明部電位 $V_L = -200\text{V}$ を形成した。トナー担持体として表面にカーボンブラッ

66

\* 【0285】以上の条件で、常温常湿 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $60\%\text{RH}$ ) 環境下、12枚 (A4サイズ) / 分のプリントアウト速度で、二成分系現像剤 (A) ~ (G) 及び比較用二成分系現像剤 (a), (b) を逐次補給しながら単色での間歇モード (すなわち、一枚プリントアウトする毎に10秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード) で10000枚のプリントアウト試験を行い、得られたプリントアウト画像を後述の項目について評価した。

【0286】同時に、用いた画像形成装置と上記現像剤のマッチングについても評価した。

【0287】尚、クリーニングにより回収された転写残トナーは、リユース機構により現像器に搬送し、再使用した。

【0288】以上の評価結果を表4に示す。

【0289】

【表4】

クを分散した樹脂をコートした表面粗度 $R_a$ が1.1を呈する現像スリーブを感光ドラム面の移動速度に対して1.1倍となる様に設定し、次いで、感光体ドラムと該現像スリーブとの間隙 (S-D間) を $270\mu\text{m}$ とし、トナー規制部材としてウレタンゴム製ブレードを当接させて用いた。現像バイアスとして直流バイアス成分に交流バイアス成分を重畳して用いた。また、加熱定着装置の設定温度は $150^\circ\text{C}$ とした。

【0292】以上の設定条件で、高温高湿 ( $30^\circ\text{C}$ ,  $80\%\text{RH}$ ) 環境下、12枚 (A4サイズ) / 分のプリントアウト速度で、トナー (1) を逐次補給しながら間歇モード (すなわち、100枚プリントアウトする毎に30秒間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード) で5000枚プリントアウトを行い、得られたプリントアウト画像について評価したところ、画像濃度が良好で且つ安定し、画像カブリがほとんどない、良好な画像出力結果が得られた。

(35)

67

【0293】また、画像形成装置と上記トナーのマッチングについても良好であった。

#### 【0294】実施例9

図2に示す画像形成装置の現像装置を図4に示すものに交換し、常温常湿（25℃、60%RH）環境下、トナー担持体面の移動速度が静電潜像担持体面の移動速度に対し、3.0倍となるように設定し、トナー（A）を逐次補給しながら単色での間歇モード（すなわち、1枚プリントアウトする毎に1分間現像器を休止させ、再起動時の予備動作でトナーの劣化を促進させるモード）により前記実施例と同様に評価を行った。

【0295】なお、ここで用いたトナー担持体の表面粗度Raは1.5で、トナー規制ブレードは、リン青銅ベース板にウレタンゴムを接着し、トナー担持体との当接\*

表5

		プリントアウト画像評価				画像形成装置とのマッチング評価			
		画像濃度				画像カブリ	現像スリーブ	感光ドラム	定着装置
		初期	1000枚	6000枚	10000枚				
実施例(9)	トナー(A)	A	A	A	A	A	A	A	A

#### 【0297】実施例10

図2に示す画像形成装置を使用して、二成分系現像剤（A）～（D）をそれぞれ対応する現像器4-1、4-2、4-3、4-4に充填し、25℃、相対湿度60%環境下、3枚（A4縦サイズ）/分のプリントアウト速度でフルカラーの画像出力を行い、画像評価を行ったところ、現像スリーブ、感光ドラム、中間転写体、定着装置とのマッチングに優れ、且つ、画像特性の良好なフルカラー画像出力が得られた。

【0298】本発明の実施例中に記載の評価項目の説明とその評価基準について述べる。

#### 【0299】〔プリントアウト画像評価〕

##### 〈1〉画像濃度

通常の複写機用普通紙（75g/m<sup>2</sup>）に所定の枚数のプリントアウトを終了した時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿画像が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A：1.40以上

B：1.35以上、1.40未満

C：1.00以上、1.35未満

D：1.00未満

#### 【0300】〈2〉画像カブリ

「リフレクトメータ」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度（%）を算出し、画像カブリを評価した。

A：1.5%未満

B：1.5%以上、2.5%未満

\*面をナイロンによりコートしたものをを用いた。また、加熱定着装置Hには、図5、図6を示した定着装置を用い、加熱体31（31a：ヒーター基板、31b：発熱体、31c：表面保護層、31d：検温素子）の検温素子31dの表面温度は140℃、加熱体31-シリコンゴムの発泡体を下層に有するスポンジ加圧ローラー33間の総圧は8kg、加圧ローラーとフィルムのニップは6mmとし、定着フィルム32には、転写材との接触面にPTFE（高分子量タイプ）に導電性物質を分散させた低抵抗の離型層を有する厚さ60μmの耐熱性ポリイミドフィルムを使用した。以上の結果を表5にまとめる。

#### 【0296】

#### 【表5】

C：2.5%以上、4.0%未満

D：4%以上

#### 【0301】〈3〉画像中抜け

図13（a）に示した「驚」文字パターンを厚紙（128g/m<sup>2</sup>）にプリントアウトした際の文字部の中抜け（図13（b）の状態）を目視で評価した。

A：ほとんど発生せず

B：軽微な中抜けが見られる

30 C：若干の中抜けが見られる

D：顕著な中抜けが見られる

#### 【0302】〔画像形成装置マッチング評価〕

##### 〈1〉現像スリーブとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像スリーブ表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A：未発生

B：ほとんど発生せず

C：固着があるが、画像への影響が少ない

40 D：固着が多く、画像ムラを生じる

#### 【0303】〈2〉感光ドラムとのマッチング

プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

A：未発生

B：わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない

C：固着や傷があるが、画像への影響が少ない

D：固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

50 【0304】〈3〉中間転写体とのマッチング

(36)

69

プリントアウト試験終了後、中間転写体表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

A：未発生

B：わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない

C：固着や傷はあるが、画像への影響が少ない

D：固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

【0305】(4) 定着装置とのマッチング

プリントアウト試験終了後の定着ローラや定着フィルム表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

A：未発生

B：ほとんど発生せず

C：固着や傷があるが、画像への影響が少ない

・スチレン単量体

・2-エチルヘキシルアクリレート単量体

・ジビニルベンゼン単量体

・着色剤（カーボンブラック；揮発分1.0%）

・ポリカーボネート樹脂（ピーク分子量=7500）

・荷電制御剤

・エステルワックスA

【0308】尚、上記エステルワックスA及び後述のトナーの製造例（12）で用いたエステルワックスBは、下記長鎖アルキルカルボン酸と長鎖アルキルアルコールより製造した。エステルワックスA及びBの物性を表6に示す。

長鎖アルキルカルボン酸成分

・パルミチン酸（ $C_{16}H_{32}O_2$ ）

・ステアリン酸（ $C_{18}H_{36}O_2$ ）

・アラキデン酸（ $C_{20}H_{40}O_2$ ）

\*

\* D：固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる

【0306】トナーの製造例（8）

高速攪拌装置クレアミックス（エムテック社製）を具備した2リットル用4つ口フラスコ中に、イオン交換水700重量部と0.1mol/リットル $Na_3PO_4$ 水溶液800重量部を投入し、高速攪拌装置の回転数を15000rpmに設定し、65℃に加熱せしめた。ここに1.0mol/リットル $CaCl_2$ 水溶液70重量部を添加し、微小な難水溶性分散材 $Ca_3(PO_4)_2$ を含む水系分散媒体を調製した。更に希塩酸により水系分散媒体のpHが5.0になるように再調製した。

\*

【0307】一方、分散質として、

77部

23部

0.2部

5部

5部

2部

7部

※・ベヘニン酸（ $C_{22}H_{44}O_2$ ）

・リグノセリン酸（ $C_{24}H_{48}O_2$ ）

長鎖アルキルアルコール成分

・パルミチルアルコール（ $C_{16}H_{34}O$ ）

・ステアシルアルコール（ $C_{18}H_{38}O$ ）

・アラキデルアルコール（ $C_{20}H_{42}O$ ）

・ベヘニルアルコール（ $C_{22}H_{46}O$ ）

【0309】

【表6】

※

表6

エステル ワックス	エステル化合物の含有割合（重量％）								融点 （℃）	硬度	Mw	Mn	
	エステル化合物のトータルの炭素数												その他
	C <sub>32</sub>	C <sub>34</sub>	C <sub>36</sub>	C <sub>38</sub>	C <sub>40</sub>	C <sub>42</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>46</sub>					
A	0	0	0	0.3	6.1	16.5	74.9	0.6	1.6	74.4	1.8	630	500
B	0	0	5.2	5.8	13.8	27.0	40.0	2.7	5.5	72.9	1.3	590	480

【0310】上記の原材料をアトライターを用い3時間分散させた後、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）7重量部を添加し、重合性単量体組成物を調製した。

【0311】次に、前記水系分散媒体中に該重合性単量体組成物を投入し、内温70℃の $N_2$ 雰囲気下で、高速攪拌装置の回転数を15000rpmを維持しつつ、15分間攪拌し、該重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌装置をパドル攪拌羽根を具備したものに換え、80rpmで攪拌しながら同温度に保持し、重合性ビニル系単量体の重合転化率が93%に達したところで、0.1mol/リットルの $NaOH$ 水溶液を添加して水系分散媒体のpHを12に変更した。更に反応温度を8

0℃に昇温し、重合転化率がほぼ100%になったところで重合反応を完了した。

【0312】重合終了後、加熱減圧下で残存モノマーを留去し、次いで、冷却後に希塩酸を添加して難水溶性分散剤を溶解せしめた。更に水洗浄を数回繰り返した後、円錐型リボン乾燥機（大川原製作所製）を用い、乾燥処理を行い、着色粒子（H）を得た。

【0313】上記着色粒子（H）100重量部と疎水性オイル処理シリカ微粉体（BET比表面積：200m<sup>2</sup>/g）2重量部をヘンシェルミキサー（三井金属社製）で乾式混合して、本発明のトナー（H）とした。

【0314】トナー（H）の粒度分布は、重量平均粒径（ $D_4$ ）が6.5μm、変動係数が21、微粉量が10

50

(37)

71

個数%であり、形状係数  $SF-1$  は 113、 $SF-2$  は 111、 $(SF-2)/(SF-1)$  は 0.98 であった。又、円形度頻度分布は、平均円形度が 0.985 で、円形度標準偏差が 0.026 であり、円形度 0.950 未満の粒子の割合は、3 個数%であった。

【0315】又、トナー (H) 中のワックスの含有状態を TEM で観察したところ、図 11 (a) の模式図の様に結着樹脂と相溶しない状態で実質的に球状を呈して内包化されており、 $(r/R)_{st}$  の値は 0.43 だった。

【0316】トナーの製造例 (9) ~ (14)

荷電制御剤と着色剤とワックスの種類と添加量、及び重合反応時の水系分散媒体の pH を変更する以外はトナーの製造例 (8) と同様にして、着色粒子 (I) ~ (N) を得た後、本発明のトナー (I) ~ (N) を調製した。

【0317】トナーの比較製造例 (3)、(4)

荷電制御剤と着色剤とワックスの種類を変更する以外は、比較用トナーの製造例 (1) と同様にして、比較用

72

着色粒子 (c) と (d) を得た。

【0318】上記比較用着色粒子 (c) と (d) の各々 100 部と疎水性オイル処理シリカ微粉体 (BET 比表面積:  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) 2 部をヘンシェルミキサーで乾式混合して、比較用トナー (c) と (d) とした。

【0319】トナーの比較製造例 (5)

荷電制御剤としてサリチル酸のホウ素錯体 2 部、ワックスとして変性ポリエチレンワックス ( $mp = 115^\circ\text{C}$ ) 4 部を用い、重合反応時の水系分散媒体の pH を一定とすることを除いては、トナーの製造例 (8) と同様にして比較用着色粒子 (e) を得た後、比較用トナー (e) を調製した。

【0320】それぞれの製造例におけるトナー処方と製造条件を表 7、又、得られたトナーの諸性状を表 8 に示す。

【0321】

【表 7】

(38)

表7

	トナー No.	荷電制御剤		ワックス		着色剤		製造条件		
		種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	第1 反応工程 pH	切り替え時 重合転写率 (%)	第2 反応工程 pH
トナーの製造例 (8)	トナー (H)	化合物No.1	2	エステル ワックスA	7	カーボン ブラック	7	5.0	93	12
トナーの製造例 (9)	トナー (I)	化合物No.1	2	エステル ワックスA	7	CIピグメント レッド1	5	5.0	95	12
トナーの製造例 (10)	トナー (J)	化合物No.1	2	エステル ワックスA	7	CIピグメント ブルー2	5	5.0	90	12
トナーの製造例 (11)	トナー (K)	化合物No.1	2	エステル ワックスA	7	CIピグメント イエロー16	5	5.5	85	11
トナーの製造例 (12)	トナー (L)	化合物No.6	3	エステル ワックスB	7	カーボン ブラック	7	5.3	80	12
トナーの製造例 (13)	トナー (M)	化合物No.9	1	パラフィンワックス (mp70°C)	30	カーボン ブラック	7	6.2	56	10
トナーの製造例 (14)	トナー (N)	化合物No.9	1	酸変性ポリエチレン ワックス(mp115°C)	4	カーボン ブラック	7	8.3	15	9
トナーの 比較製造例 (3)	比較用トナー(c)	化合物No.1	2	パラフィンワックス (mp70°C)	7	カーボン ブラック	7	-	-	-
トナーの 比較製造例 (4)	比較用トナー(d)	化合物No.1	2	パラフィンワックス (mp70°C)	7	カーボン ブラック	7	-	-	-
トナーの 比較製造例 (5)	比較用トナー(e)	サリチル酸 ホウ素錯体	2	酸変性ポリエチレン ワックス(mp115°C)	4	カーボン ブラック	7	9.0	-	-

【0322】

40

【表8】

(39)

表8

	トナーNo.	結着樹脂 100重量 部当りの 荷電制御 剤量 (重量部)	形状係数		コーンカウンター粒度分布			FPIA円形度細度分布			ワックスの 存在状態 ( $r/R$ ) <sup>st</sup>
			SF-1	SF-2	重量 平均粒径 ( $\mu m$ )	微粉量 (個数%)	変動 係数	平均 円形度	円形度 標準 偏差	円形度 0.950 未満 (個数%)	
トナーの製造例 (8)	トナー (H)	2	113	111	6.5	10	21	0.985	0.026	3	球状 0.43
トナーの製造例 (9)	トナー (I)	2	116	114	6.3	12	22	0.980	0.029	7	球状 0.41
トナーの製造例 (10)	トナー (J)	2	107	106	6.1	9	20	0.989	0.020	1	球状 0.44
トナーの製造例 (11)	トナー (K)	2	129	118	6.9	17	24	0.973	0.033	9	球状 0.39
トナーの製造例 (12)	トナー (L)	3	142	126	7.2	20	26	0.964	0.034	14	球状 0.33
トナーの製造例 (13)	トナー (M)	1	148	129	7.4	21	26	0.952	0.036	26	球状 0.79
トナーの製造例 (14)	トナー (N)	1	155	138	7.3	23	28	0.946	0.038	32	球状 0.08
トナーの 比較製造例(3)	比較用トナー (c)	2	155	146	6.4	26	32	0.926	0.061	64	微分散 $\leq 0.01$
トナーの 比較製造例(4)	比較用トナー (d)	2	172	153	6.2	28	34	0.931	0.057	55	微分散 $\leq 0.01$
トナーの 比較製造例(5)	比較用トナー (e)	2	148	141	7.0	22	27	0.943	0.037	40	微分散 0.03

【0323】(感光体ドラムの製造例) 直径30mm、長さ254mmのアルミニウムシリンダーを基体とし、次に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体ドラム(1)を作製した。

【0324】(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15 $\mu m$ 。

【0325】(2) 下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 $\mu m$ 。

【0326】(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラル樹脂に分散したものを主体とす

る。膜厚0.6 $\mu m$ 。

【0327】(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オストワルド粘度法による分子量2万)に8:10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体(粒径0.2 $\mu m$ )を総固形分に対して10重量%添加し、均一に分散した。膜厚25 $\mu m$ 。

【0328】得られた感光体ドラム(1)の表面の水に対する接触角は95度であった。

【0329】なお、接触角の測定は、純水を用い、接触角計CA-DS型(協和界面科学社製)により行った。

(40)

77

## 【0330】実施例11

画像形成装置として600dpiのレーザービームプリンタ（キヤノン製：LB P-8Mark IV）を用意した。この装置を改造し、プロセススピード80mm/s、LTRサイズ紙で毎分12枚プリントした。図7に示すように、この装置は直流及び交流成分を印加した帯電ローラー51を用い感光体56（30φ）を一様に帯電する。このとき、直流成分は定電圧に制御し、交流成分は定電流に制御する。帯電に次いで、レーザー光60で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナー50により可視画像としてトナー画像を形成した後、電圧を印加した転写ローラー57によりトナー画像を転写材58に転写するプロセスを持つ。

【0331】次に、プロセスカートリッジにおける現像容器52を改造した。トナー供給体であるマグネットを内包したアルミニウムスリーブの代わりにカーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラ（16φ）をトナー担持体54とし、感光体56に当接した。トナー担持体54の表面の移動方向及び回転周速は、感光体ドラム表面との接触部分において同方向であり、該感光体ドラムの回転周速に対し150%となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は120mm/sであり、感光体表面に対する相対速度40mm/sである。

【0332】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像部分に塗布ローラー55を設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラー55の表面の移動方向が、トナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード53を取り付けた。クリーニング部材59としてウレタンゴムからなるブレードを用いた。

【0333】感光体として感光体ドラム（1）を用い、トナーとしてはトナー（H）を用いた。

【0334】また、以下の現像条件となる様にプロセス条件を設定した。

感光体暗部電位－700V

感光体明部電位－150V

現像バイアス－450V（直流成分のみ）

【0335】常温常湿環境下（25℃，60%RH）に

78

おいて、トナーを補給しつつ2000枚の連続プリントアウト試験を行い、その後、評価環境を高温高湿環境下（30℃，80%RH）に変更して、更に3000枚のプリントアウト試験を行った。プリントアウト画像を用いて、画像評価を行ったところ、画像濃度、画像飛び散り抑制、画像中抜け抑制、画像カブリ抑制、ドット再現性ともに良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同等の画像品質を得た。又、プリントアウト試験終了後、現像ローラー、感光体ドラム、定着装置を観察したが、トナー融着等もなく交換することを必要としなかった。評価結果を表9に示す。

## 【0336】実施例12

下記以外は実施例11と同様にして行った。

【0337】トナーの担持体の表面の移動方向が、感光体ドラム表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し200%となるように駆動した。該トナー担持体の周速は160mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0338】また、以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

【0339】現像バイアス－500V（直流成分のみ）

【0340】実施例11と同様にして連続プリントアウト試験を行ったところ、プロセススピードのアップにより、より厳しい条件となるため実施例11と比較するとやや劣るものの、概ね良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同様の画像品質を得た。また、現像ローラー、感光体ドラム、定着装置共に観察したが、トナー融着等もなく交換することを必要としなかった。評価結果を表9に示す。

## 【0341】実施例13～18

トナーとしてトナー（I）～（N）を使用することを除いては実施例11と同様にしてプリントアウト試験を行い評価した。結果は表9に示すように、概ね良好な結果を得た。

## 【0342】比較例3～5

トナーとして比較用トナー（c）～（e）を使用することを除いては実施例11と同様にしてプリントアウト試験を行い、評価した。評価結果を表9に示す。

【0343】

【表9】

(41)

表9

	トナーNo.	常温常湿環境下、2000枚画出し後					高温高湿環境下、3000枚画出し後 (合計5000枚後)				
		プリントアウト画像評価					プリントアウト画像評価				
		画像濃度	画像飛び散り	画像中抜け	画像カブリ	ドット再現性	画像濃度	画像飛び散り	画像中抜け	画像カブリ	ドット再現性
実施例11	トナー(H)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例12	トナー(H)	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A
実施例13	トナー(I)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例14	トナー(J)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例15	トナー(K)	A	A	A	B	B	A	B	A	A	A
実施例16	トナー(L)	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B
実施例17	トナー(M)	B	B	B	C	C	B	C	C	C	C
実施例18	トナー(N)	B	B	C	C	C	B	C	C	C	C
比較例3	比較用トナー(c)	C	C	C	C	D	D	D	D	D	D
比較例4	比較用トナー(d)	C	C	C	C	C	D	D	D	D	D
比較例5	比較用トナー(e)	B	B	B	C	C	C	C	C	D	C

【0344】実施例11～18及び比較例3～5における評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0345】〔プリントアウト画像評価〕

〈1〉画像濃度

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0346】〈2〉画像飛び散り

グラフィカルな画像の画質に関わる繊細な細線での飛び散り評価であり、文字画像よりも飛び散りやすい1ドットライン画像を普通紙(75 g/m<sup>2</sup>)にプリントアウトした際のライン画像の再現性と周辺部へのトナーの飛び散りを目視で評価した。

A: ほとんど発生せず、良好なライン再現性を示す

B: 軽微な飛び散りが見られる

C: 若干の飛び散りが見られるが、ライン再現性に対する影響は少ない

D: 顕著な飛び散りが見られ、ライン再現性に劣る

【0347】〈3〉画像中抜け

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0348】〈4〉画像カブリ

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0349】〈5〉ドット再現性

50 潜像電界によって電界が閉じやすく、再現しにくい図1

(42)

81

4に示す様な小径(50 $\mu$ m)の孤立ドットパターンの画像をプリントアウトし、そのドット再現性を評価した。

- A: 100個中の欠損が2個以下
- B: 100個中の欠損が3~5個
- C: 100個中の欠損が6~10個
- D: 100個中の欠損が11個以上

【0350】〔画像形成装置とのマッチング評価〕

〈1〉現像ローラーとのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像ローラーへのトナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

- A: 固着は未発生
- B: 汚染は発生しているが、固着はほとんど発生せず
- C: 固着はあるが、画像への影響が少ない
- D: 固着が多く、画像ムラを生じる

【0351】〈2〉感光体ドラムとのマッチング

実施例1におけるマッチング評価の評価基準に準ずる。

【0352】〈3〉定着装置のとのマッチング

実施例1におけるマッチング評価の評価基準に準ずる。

【0353】実施例1.9

実施例1.1で用いた画像形成装置において、現像容器5.2中のトナー塗布ローラー5.5として、単層構造のスポンジローラーを用い、このトナー塗布ローラー5.5に図示されていないバイアス印加手段からバイアス電圧を印加するように変更することを除いては、実施例1.1と同様に画像形成を行い評価を行った。

【0354】この現像時の現像ローラー5.4には現像バイアス電圧として、直流成分のみを-300Vを印加し、トナー塗布ローラー5.5には塗布バイアス電圧として直流成分のみを-450V印加した。

【0355】実施例1.1と同様に評価したところ、画像濃度や画像カブリ抑制ともに安定して良好であり、クリーニング不良も発生せず、優れた画像品質を得た。画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0356】実施例2.0

トナー(H)を図2に示す画像形成装置の現像器4-4に用いて画像形成を行った。

【0357】画像形成装置には、図2に示す通り、第1の転写工程後、感光体表面に残存するトナーを除去するための第1のクリーニング手段として、感光体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第1の転写部と感光体を帯電する帯電部との間に設けられており、さらに、第2の転写工程後、中間転写体表面に残存するトナーを除去するための第2のクリーニング手段として、中間転写体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第2の転写部より下流側であり、第1の転写部より下流側に設けられている。

【0358】現像器4-4としては、図9に示す現像器7.8の構成のものを用いた。

82

【0359】カーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラー(16 $\phi$ )をトナー担持体7.9とし、感光体に当接した。トナー担持体7.9の表面の移動方向及び回転周速は、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し150%となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は120mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0360】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、単層構成のスポンジローラーを塗布ローラー8.2として設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラーの表面の移動方向がトナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上のトナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード8.6を取付けた。

【0361】感光体としては、感光体ドラム(1)を用い、以下の現像条件及び転写体を満足するよう画像形成条件を設定した。

【0362】感光体暗部電位: -700V

感光体明部電位: -150V

現像ローラーに印加する現像バイアス: -450V(直流成分のみ)

トナー塗布ローラーに印加するバイアス: -300V(直流成分のみ)

第1の転写工程で中間転写体に印加する転写バイアス: 300V(直流成分のみ)

第2の転写工程で転写ローラーに印加する転写バイアス: 1000V(直流成分のみ)

【0363】上記の画像形成条件によって、記録材上に転写されたトナー画像は、以下の加熱定着装置によって、記録材に加熱定着した。

【0364】加熱定着装置Hにはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着速度を用いた。この時上部ローラー、下部ローラー共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は60mmであった。また、定着温度は150℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0365】上記の構成の画像形成装置を用いて、5000枚の連続プリントアウト試験を行ったところ、高濃度で画像汚れのない高品位の画像が得られた。

【0366】また、画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0367】実施例2.1

図7に示す画像形成装置として600dpiレーザービームプリンタ(キヤノン製: LBP-860)を用意し、以下の点を変更し、現像兼クリーニング方式を利用した装置に改造した。

【0368】プロセスカートリッジにおけるクリーニングゴムブレードを取りはずし、装置の帯電方式をゴムロ

(43)

83

ローラーを当接する接触帯電とし、印加電圧を直流成分（ $-1400\text{V}$ ）とし、更にプロセススピードを $94\text{m/s}$ にした。プロセススピードを速めている分、感光体の均一な帯電には厳しい条件となっている。

【0369】感光体としては、感光ドラム（1）を用いた。

【0370】次に、プロセスカートリッジにおける現像部分を改造した。トナー担持体であるステンレススリーブに代わりに発泡ウレタンからなる中抵抗ゴムローラー（ $16\phi$ 、硬度ASKER C45度、抵抗 $10^5\Omega\cdot\text{cm}$ ）を用いて、感光体に当接させた。該トナー担持体の表面の移動方向は、感光体表面の移動方向と同方向であり、該感光体回転周速に対し $130\%$ となるように駆動する。

【0371】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像部分に塗布ローラーを該トナー担持体に当接させて設けた。さらに、該トナー担持体上にトナーのコート層厚制御のために樹脂をコートしたステンレス製ブレードを取り付けた。現像時のトナー担持体に対して印加する現像バイアス電圧をDC成分（ $-450\text{V}$ ）のみとした。

【0372】これらのプロセスカートリッジの改造に適合するよう画像形成装置の改造及びプロセス条件設定を行った。

【0373】感光体帯電電位は、暗部電位を $-800\text{V}$ とし、明部電位を $-150\text{V}$ とした。転写材としては $75\text{g/m}^2$ の紙を用いた。

【0374】トナー（H）を用い、常温常湿環境下（ $25^\circ\text{C}$ 、 $60\%\text{RH}$ ）において、印字面積比率 $4\%$ の文字画像を $100$ 枚連続プリントアウトした後、画像評価と帯電不良による画像汚れを評価したところ、画像濃度、画像汚れ抑制、転写性、画像カブリ抑制及びドット再現

84

性はいずれも良好であった。更に、帯電ローラーの単位表面積 $[\text{cm}^2]$ あたりのトナー付着量 $[\text{mg}]$ を測定したところ、 $0.01\text{mg/m}^2$ と非常に軽微であった。初期 $100$ 枚時の評価終了後、更に $2000$ 枚の連続プリントアウトを行い、再度、画像評価を行ったが、初期と同等の画像品質を得た。また、感光ドラム、現像ローラーともに観察したが、トナー融着もなく交換することを必要としなかった。定着性についても全く問題がなかった。

#### 【0375】実施例22

プロセススピードを、 $120\text{m/s}$ にアップにすることを除いては実施例21と同様にして評価した。結果を表10に示すように、プロセススピードのアップにより、より厳しい条件となるため実施例と比較するとやや劣るものの、概ね良好な結果であった。

#### 【0376】実施例23～25

トナーとして、トナー（L）～（N）を使用する以外は、実施例21と同様にしてプリントアウト試験を行い、評価した。結果を表10に示す。

#### 【0377】比較例6～8

トナーとして、比較用トナー（c）～（e）を使用する以外は、実施例21と同様にしてプリントアウト試験を行い、評価した。評価結果を表10に示す。

【0378】比較例6及び7においては、使用したトナーが、本発明の特定の形状を満足していないものであるため、耐久を重ねるにつれて、帯電ローラー表面に対するトナー付着がひどくなり、 $2000$ 枚の連続プリントアウト試験を継続することが困難であったため、途中で試験を中止した。

#### 【0379】

【表10】

表10

	トナーNo.	100枚画出し後						2000枚画出し後							
		プリントアウト画像評価					帯電ローラー トナー 付着量	プリントアウト画像評価					画像形成装置との マッチング評価		
		画像濃度	画像汚れ	画像中抜け	画像カブリ	ドット再現性		画像濃度	画像汚れ	画像中抜け	画像カブリ	ドット再現性	現像ローラ	感光体ドラム	定着装置
実施例21	トナー（H）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例22	トナー（H）	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A
実施例23	トナー（L）	B	B	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B	B	B
実施例24	トナー（M）	B	B	B	C	C	A	B	C	C	C	C	B	C	B
実施例25	トナー（N）	B	B	B	C	C	C	B	C	B	C	C	B	C	C
比較例6	比較用トナー（c）	B	B	C	C	C	D	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	比較用トナー（d）	C	C	B	D	C	D	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例8	比較用トナー（e）	C	B	B	C	C	C	B	C	C	D	C	D	D	C

(44)

85

【0380】実施例21～25及び比較例6～8における評価項目の説明とその評価基準について述べる。

【0381】〔プリントアウト画像評価〕

〈1〉画像濃度

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0382】〈2〉画像汚れ

1ドットラインー1ドットスペースで構成されるハーフトーン画像を普通紙(75g/m<sup>2</sup>)にプリントアウトした際の画像汚れを目視で評価した。

A: 発生せず

B: 軽微な汚れが見られる

C: 微細な黒点状の汚れが見られる

D: 周期的な帯状の汚れや縦スジ状の汚れが見られる

【0383】〈3〉画像中抜け

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0384】〈4〉画像カブリ

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0385】〈5〉ドット再現性

実施例1における画像評価の評価基準に準ずる。

【0386】〔帯電ローラートナー付着量〕帯電ローラー上に付着した単位面積当りのトナー重量を測定した。トナー付着量が少ないほど、良好であることを意味する。

A: 0.20mg/cm<sup>2</sup> 未満

B: 0.20mg/cm<sup>2</sup> 以上、0.35mg/cm<sup>2</sup> 未満

C: 0.35mg/cm<sup>2</sup> 以上、0.55mg/cm<sup>2</sup> 未満

D: 0.55mg/cm<sup>2</sup> 以上

【0387】〔画像形成装置とのマッチング評価〕

〈1〉現像ローラーとのマッチング

実施例1におけるマッチング評価の評価基準に準ずる。

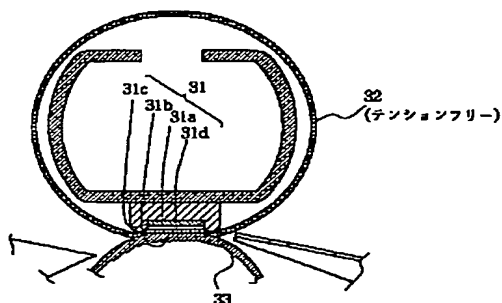
【0388】〈2〉感光体ドラムとのマッチング

実施例1におけるマッチング評価の評価基準に準ずる。

【0389】〈3〉定着装置とのマッチング

実施例1におけるマッチング評価の評価基準に準ずる。

【図6】



86

【0390】

【発明の効果】本発明によれば、耐環境特性に優れ、多数枚の画出しにおいても高現像性を維持しつつ、非画像部に地カブリ等の画像汚染が少なく、且つ、現像プロセスとの良好なマッチングが得られるといった有用なトナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】エステルワックスのガスクロマトグラムの一例を示す図である。

10 【図2】本発明に好適な画像形成装置の概略的説明図である。

【図3】本発明の実施例に用いた二成分系現像用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図4】本発明の実施例に用いた一成分系現像用の現像装置の要部の拡大横断面図である。

【図5】本発明の実施例に用いた定着装置の要部の分解斜視図である。

【図6】本発明の実施例に用いた定着装置の非駆動時のフィルム状態を示した要部の拡大横断面図である。

20 【図7】本発明の画像形成方法の実施例の一例として用いた、接触一成分現像装置を用いた画像形成方法を模式的に示した図である。

【図8】本発明の画像形成方法の更に他の例として用いた、接触一成分現像装置を用いた画像形成方法を模式的に示した図である。

【図9】図7及び図8に示した画像形成装置の現像器の拡大図である。

【図10】未転写トナーをリユースする画像形成装置の概略的説明図である。

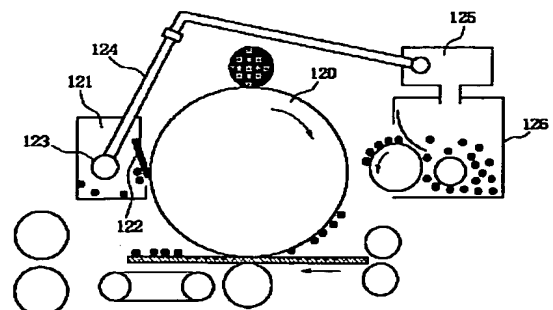
30 【図11】ワックスを内包化しているトナー粒子の断面を表わす模式図である。

【図12】本発明で使用したトナーの摩擦帯電量を測定する装置の斜視図である。

【図13】文字画像の中抜けの状態を示す模式図である。

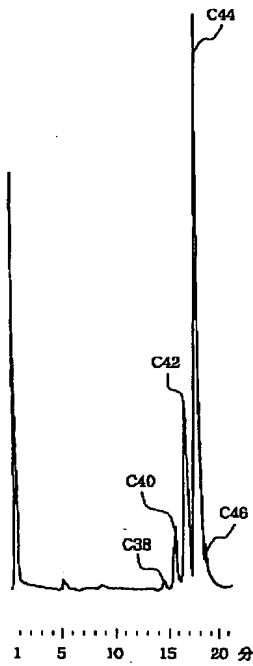
【図14】ドット再現性を評価するための孤立ドットパターンの説明図である。

【図10】

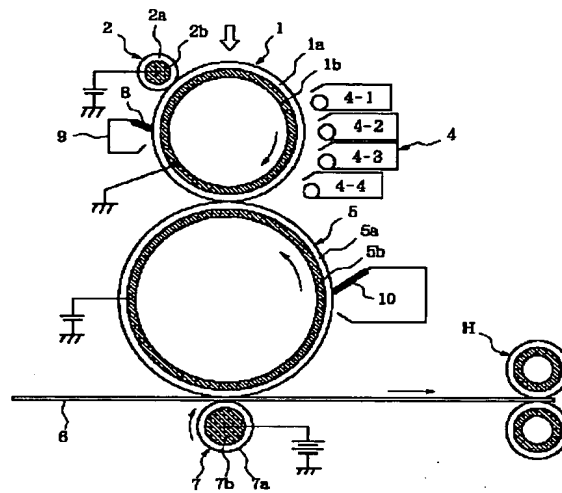


(45)

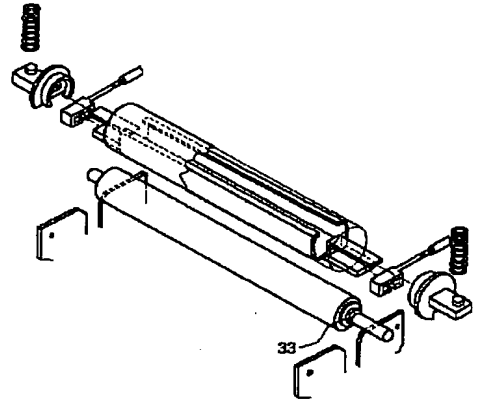
【図1】



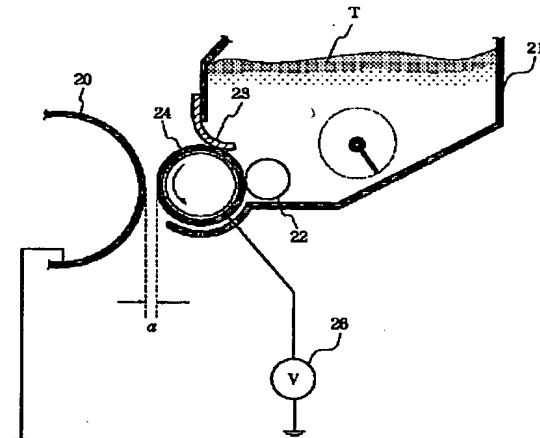
【図2】



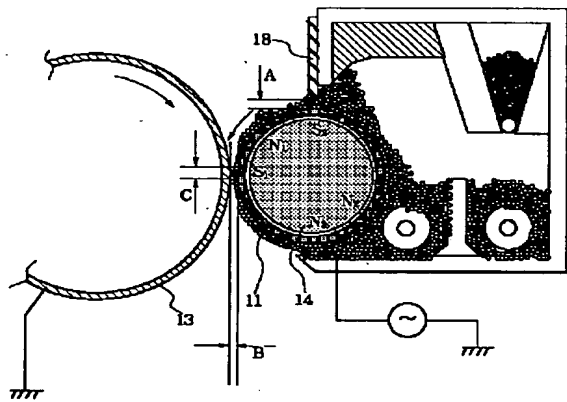
【図5】



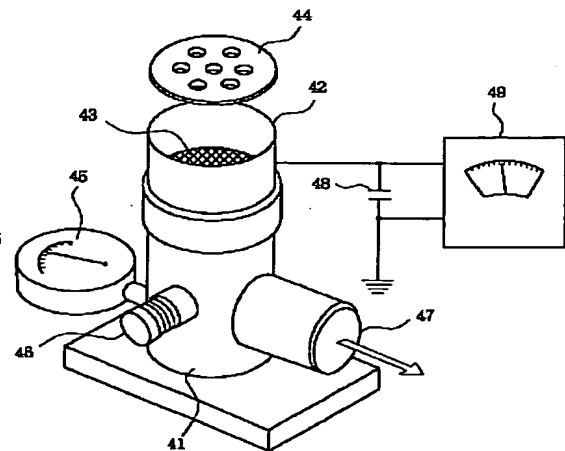
【図4】



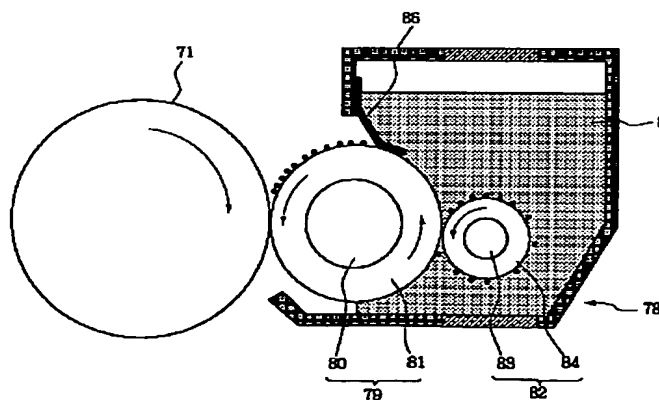
【図3】



【図12】

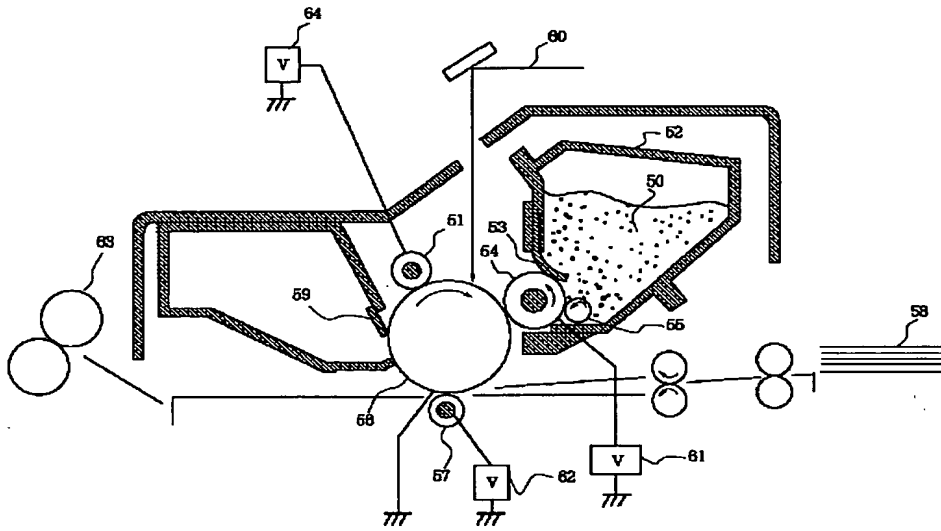


【図9】

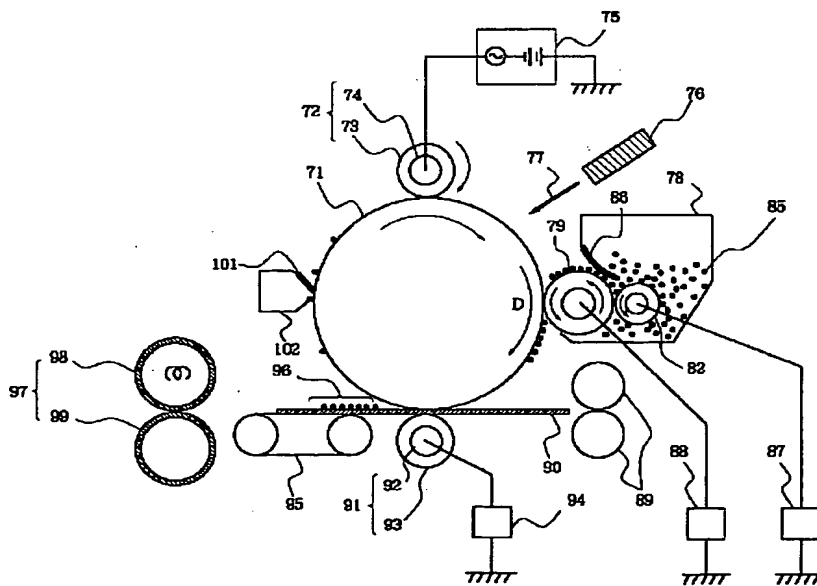


(46)

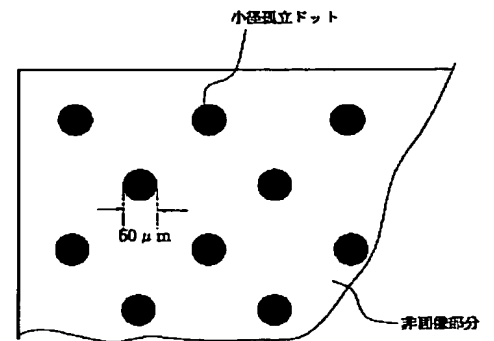
【図7】



【図8】

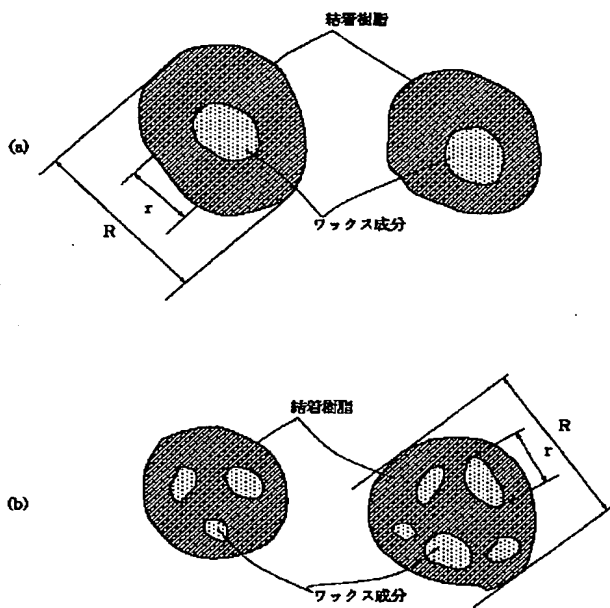


【図14】

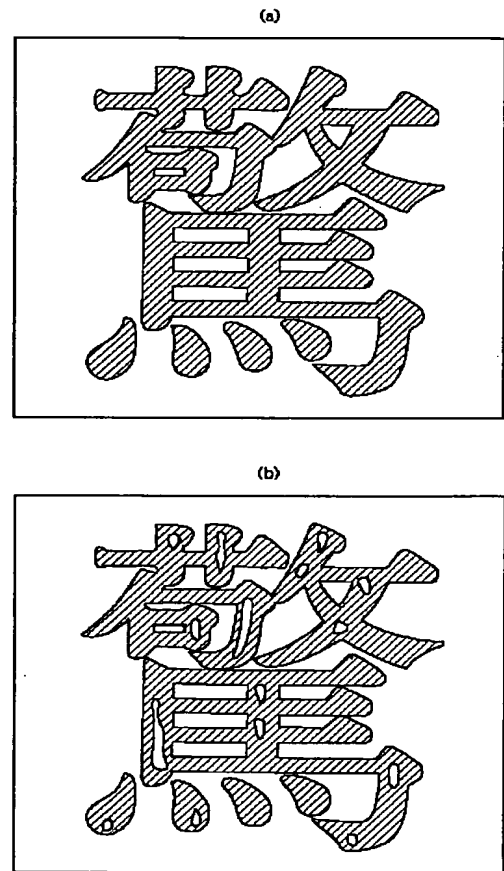


(47)

【図11】



【図13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 G 15/08  
15/16  
15/24  
21/10

識別記号

5 0 7

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)

2 H 0 7 8

3 6 5

3 7 1

3 7 4

3 8 4

15/08

5 0 7 L

21/00

3 2 6

(72) 発明者 橋本 昭

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 河本 恵司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72) 発明者 綾木 保和

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(48)

Fターム(参考) 2H003 AA18 BB11 EE11  
2H005 AA06 AA08 AA15 AA21 AB06  
CA12 CA14 CA21 CA25 CB07  
CB13 CB18 DA02 EA03 EA05  
EA07  
2H032 AA05 AA15 BA05 BA08  
2H034 BF00 CB01  
2H077 AA37 AD02 AD06 AD36 DB25  
EA03 EA11 GA13 GA17  
2H078 BB01 CC08 EE27